

Goldkatalysierte Synthese biobasierter Mono- und Dicarbonsäuren

Untersuchungen zum Mechanismus und zur Katalysatordeaktivierung

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Anna Maria Kulik

geboren am 14.04.1981 in Chorzów (Polen)

aus Rostock

Rostock, 12.02.2014

Gutachter:

1. Gutachter:

PD Dr. habil. Andreas Martin

Heterogen katalytische Verfahren, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an
der Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. habil. Udo Kragl

Abteilung analytische und technische Chemie, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 12.02.2014

Datum der Verteidigung: 24.06.2014

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	vii
Abstract	vii
Selbständigkeitserklärung	ix
Danksagung	xi
1. Einleitung	1
2. Zielsetzung	3
3. Theoretischer Teil	5
3.1 Heterogene Katalyse	5
3.1.1 Desaktivierungserscheinungen heterogener Katalysatoren	5
3.2 Gold in der Katalyse	7
3.2.1 Geschichte der Goldkatalyse	7
3.2.2 Vom metallischen Gold zu Goldnanopartikeln	7
3.2.2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften des Goldes	7
3.2.2.2 Ursachen der katalytischen Aktivität von Goldnanopartikeln	8
3.2.2.3 Optische Eigenschaften von Goldnanopartikeln	9
3.2.3 Anwendung von Goldkatalysatoren	10
3.2.4 Methoden zur Präparation von trägerfixierten Goldkatalysatoren	10
3.2.4.1 Imprägnierung	11
3.2.4.2 Auffällung	12
3.3 Öle und Fette	15
3.3.1 Struktur, Zusammensetzung und Anwendung	15
3.3.2 Autoxidation ungesättigter Fette und Öle	17
3.4 Synthese von Mono- und Dicarbonsäuren	18
3.4.1 Katalytische einstufige Verfahren	19
3.4.1.1 Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel	19
3.4.1.2 Verwendung von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel	20
3.4.2 Katalytische mehrstufige Verfahren	21
4. Experimenteller Teil	25
4.1 Herstellung von Ausgangsverbindungen	25
4.1.1 Herstellung von Ölsäuremethylester	25
4.1.2 Eduktsynthesen	25
4.1.2.1 Herstellung von threo-9,10-Dihydroxystearinsäure	25
4.1.2.2 Herstellung von 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester	26
4.1.2.3 Herstellung von 13,14-Dihydroxybehensäure	26
4.1.2.4 Herstellung von erythro-9,10-Dihydroxystearinsäure	27

4.1.2.5	Herstellung von 9(10)-Hydroxy-10(9)-oxostearinsäure	27
4.1.2.6	Herstellung von 9,10-Dioxostearinsäure	28
4.1.3	Synthese der Tetrachlorogoldsäure $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28
4.2	Herstellung geträgerter Goldkatalysatoren	29
4.3	Herstellung von Goldkolloiden	29
4.4	Versuchsdurchführung	30
4.4.1	Variation der Reaktionsparameter	30
4.4.2	Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus	33
4.4.2.1	Stabilitätsüberprüfung der Produkte	33
4.4.2.2	Isotopenmarkierung mit $^{18}\text{O}_2$ als Oxidationsmittel	33
4.4.2.3	Isotopenmarkierung in einer Na^{18}OH -Lösung	34
4.4.2.4	OH-Gruppenaustausch	34
4.4.2.5	Einsatz von 9(10)-Hydroxy-10(9)-oxo- und 9,10-Dioxostearinsäure als Edukte	35
4.4.2.6	Verwendung von Radikalstartern und Radikalfängern	35
4.4.2.7	Isomerisierung von erythro- und threo-Dihydroxystearinsäure	35
4.4.3	Untersuchungen zur Katalysatorstabilität	36
4.4.3.1	Katalysatorrecycling	36
4.4.3.2	Katalysator-Leaching	36
4.4.3.3	Einsatz von Goldkolloiden in der aeroben Spaltung von threo- Dihydroxystearinsäure	37
4.4.3.4	Katalysatoralterung	37
4.5	Analytische Methoden	38
4.5.1	Identifizierung der Edukte und Bestimmung der Reaktandenkonzentrationen	38
4.5.1.1	NMR-Spektroskopie	38
4.5.1.2	IR-Spektroskopie	38
4.5.1.3	Elementaranalyse	38
4.5.1.4	MS-ESI	38
4.5.1.5	Schmelzpunktbestimmung	39
4.5.1.6	GC/MS	39
4.5.2	Charakterisierung der Katalysatoren	40
4.5.2.1	ICP-OES	40
4.5.2.2	TEM	40
4.5.3	Versuchsauswertung	40
4.5.3.1	Berechnung der Konzentrationen durch Mehrpunktkalibrierung	40
4.5.3.2	Ermittlung von Umsatz, Ausbeuten und Wiederfindungsraten	41

5. Ergebnisse & Diskussion	43
5.1 Trägerscreening und Optimierung der Reaktionsparameter	43
5.1.1 Einfluss des Trägermaterials	43
5.1.2 Variation der NaOH-Menge	46
5.1.3 Variation des Goldgehalts	47
5.1.4 Variation der Temperatur	49
5.1.5 Verwendung unterschiedlicher („grüner“) Oxidationsmittel	49
5.1.6 Einsatz verschiedener Substrate	51
5.2 Reaktionsmechanistische Untersuchungen	52
5.2.1 Parallel- oder Folgereaktion?	52
5.2.2 Isomerisierung von erythro- und threo-DSEA	54
5.2.3 Verwendung von Radikalinitiatoren und Radikalfängern	58
5.2.4 Einsatz von Hydroxyketon und Diketon als Substrat	61
5.2.5 Isotopenmarkierung mit $^{18}\text{O}_2$ und in einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung	63
5.2.6 Mechanismus der DSEA-Spaltung und vermutliche Nebenreaktionen	66
5.3 Desaktivierung von Goldkatalysatoren	73
5.3.1 Langzeitstabilitätsuntersuchungen	73
5.3.2 Lagerungsbedingte Alterung	77
6. Zusammenfassung & Ausblick	91
7. Literaturverzeichnis	95
8. Anhang	A

Zusammenfassung

Die goldkatalysierte, aerobe Spaltung der dihydroxylierten Ölsäure (9,10-Dihydroxystearinsäure) führte zur Bildung der C9-Hauptprodukte Azelain- und Pelargonsäure sowie der C8-Nebenprodukte Capryl- und Suberinsäure. Reaktionsmechanistische Untersuchungen zeigten auf, dass die Produktbildung durch eine Parallelreaktion beschrieben werden kann. Während für die Synthese der C9-Hauptprodukte der Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung postuliert wird, erfolgt die Bildung der C8-Nebenprodukte vermutlich entlang einer basenkatalysierten Hydratisierung α,β -ungesättigter Ketone mit anschließender oxidativer Spaltung.

Desaktivierungserscheinungen des eingesetzten Katalysatorsystems Au/Al₂O₃, insbesondere die Goldpartikelreifung, stellten sowohl für die Wiederverwendbarkeit des Goldkatalysators in der aeroben Spaltung von 9,10-Dihydroxystearinsäure als auch für die Katalysatorlagerung ein gravierendes Problem dar.

Abstract

The gold-catalyzed aerobic cleavage of the dihydroxylated oleic acid (9,10-dihydroxystearic acid) led to the C9 target products azelaic acid and pelargonic acid as well as caprylic acid and suberic acid as C8 by-products. The fact, that all products are formed from the beginning, shows the parallel formation of C8 and C9 mono- and diacids. Based on all results obtained an oxidative dehydrogenation mechanism is assumed for the synthesis of the C9 products. The formation of the C8 by-products can probably be explained via a base-catalyzed hydration of α,β -unsaturated ketons followed by an oxidative cleavage.

Deactivation of the catalysts Au/Al₂O₃ due to the gold particle growth represented a serious problem for the catalyst recycling as well as for the catalyst storage.

Selbständigkeitserklärung

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsverfahren ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten der Prüfungsleistungen für mich ganz oder nur teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

(Anna Kulik)

Rostock, den 12.02.2014

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.03.2010 zum 01.02.2014 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock im Bereich „Heterogen-katalytische Verfahren“ unter der Leitung von *PD Dr. habil. Andreas Martin* angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt *PD Dr. habil. Andreas Martin* und *Dr. Angela Köckritz* für die Überlassung des interessanten Themas meiner Dissertation, die vielen fruchtbaren Diskussionen und das Vertrauen in meine eigenverantwortliche Arbeit sowie die überwältigende Unterstützung während der gesamten Jahre am LIKAT.

Des Weiteren möchte ich mich insbesondere bei *Dr. Jens Deutsch*, *Dr. Michael Kant* (†), *Dr. Udo Armbruster* und *Frau Regina Bienert* bedanken, die mir stets mit Rat und Tat bei der Versuchsdurchführung, Säulenchromatographie und analytischen Messungen zur Seite standen.

Ich danke *Dr. Marga-Martina Pohl*, *Dr. Christine Fischer* sowie *Frau Anja Simmula* für die Messung zahlreicher Festkörper- und Produktproben sowie die sehr gute Zusammenarbeit.

Ein großer Dank geht auch an *Dr. Dang-Lanh Hoang*, *Dr. Michael Bartoszek* und *Dr. Guido Walther* für die vielen lieben Worte und die moralische Unterstützung.

Zusätzlich möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft, gute Zusammenarbeit sowie für das angenehme Arbeitsklima bedanken. Ich bin sehr stolz darauf, ein Mitglied dieses Teams gewesen zu sein.

Ein ganz besonderer Dank, der nicht in Worte zu fassen ist, gilt meinem Freund *Hori*, der Tausende von Kilometern und unzählige Stunden im Auto auf sich genommen hat, damit ich hier in Rostock promovieren kann. Ich danke Dir für alles.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich stets und in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Für meine Lieben

In der Mitte von Schwierigkeiten liegen die Möglichkeiten.

Albert Einstein

1. Einleitung

Die stoffliche und energetische Verwertung nachwachsender Rohstoffe gewinnt immer mehr an Bedeutung. Die Schonung der nur begrenzt verfügbaren fossilen Ressourcen und das zunehmende Umweltbewusstsein sind nur einige der Gründe für diese zukunftsorientierte Entwicklung [1]. Darüber hinaus können durch den Anbau von Pflanzenarten, aus denen Fette und Öle, Mono-, Di- und Polysaccharide, Cellulose, Hemicellulose, Lignin sowie Terpene gewonnen werden können, neue Arbeitsplätze im land- und forstwirtschaftlichen Sektor geschaffen und gesichert werden [2].

Biogene Fette und Öle stellen den wichtigsten Agrarrohstoff der chemischen Industrie dar (s. Abb. 1.1). Neben der hauptsächlichen Verwendung dieser Produktgruppe für den Bereich Ernährung und Futtermittel [3] dienen jährlich 1,45 Mio. t (Stand: 2008 [2]) allein der oleochemischen Nutzung in Deutschland, um Tenside, Kunststoffe, Farben und Lacke sowie Schmierstoffe herzustellen. Palm-, Soja-, Kokos- und Rizinusöl werden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften und Zusammensetzung bevorzugt verwertet. Daher muss ein Großteil der benötigten Pflanzenöle (~70 %) importiert werden [2].

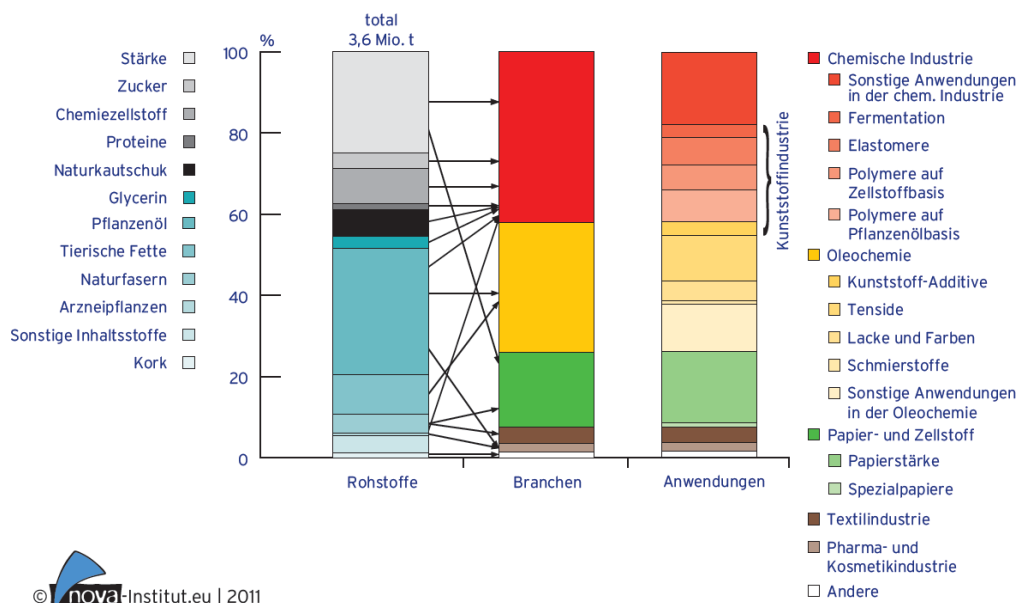


Abb. 1.1: Übersicht der stofflichen Nutzung nachwachsender Ressourcen aus [4]

Rund 90 % der chemischen Umwandlungen erfolgen direkt an der Carboxylgruppe der Fettsäuren, während Reaktionen an den einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäureresten, durch die neuartige Verbindungen mit spezifischen Eigenschaften zugänglich wären, bislang nur eine untergeordnete Rolle spielen [5].

Die oxidative Spaltung ungesättigter Fettsäuren hat sich als eine der wenigen Reaktionen an der Doppelbindung bereits in der chemischen Industrie etabliert und dient zur Herstellung

aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren, die einen wachsenden Anwendungsbereich erobern. Sie sind elementare Basischemikalien für die Produktion von Weichmachern, Schmiermitteln, Hydraulikflüssigkeiten, Pharmazeutika, Polyamiden und -estern [6-10].

Zu den wichtigsten industriell hergestellten Dicarbonsäuren, die derzeit überwiegend auf Basis petrochemischer Rohstoffe produziert werden, gehören Oxal-, Malon-, Suberin-, Adipin-, Azelain-, Sebacin-, Malein- und Fumarsäure sowie 1,12-Dodecandicarbonsäure [6]. Lediglich zwei fettsäure-basierte Verfahren haben industriell größere Bedeutung erlangt. Sebacinsäure wird durch die alkalische Spaltung aus Rizinolsäure erzeugt [11]. Azelainsäure (1,9-Nonandicarbonsäure) ist der einzige Vertreter dieser Stoffklasse, der mittels Ozonolyse von Ölsäure in einem Maßstab von ca. 10.000 t/a hergestellt wird [12]. Die C9-Monocarbonsäure Pelargonsäure wird ebenso während dieser Synthese als wertvolles Co-Produkt erhalten. Trotz hoher Selektivitäten, die in diesem Prozess erzielt werden, bringt die Ozonolyse erhebliche Nachteile mit sich. Bereits die großtechnische Herstellung des für die Synthese benötigten Ozons mittels stiller elektrischer Entladung ist äußerst kosten- und energieintensiv [13]. Zudem ist Ozon im höchsten Maße toxisch und kann zur Bildung explosionsfähiger Verbindungen führen [14,15], sodass der Einsatz von Ozon als Oxidationsmittel ein hohes Sicherheitsrisiko für Mensch und Umwelt darstellt. Folglich ist das Bestreben groß, neue, alternative Syntheserouten zu entwickeln, die neben Kriterien wie Wirtschaftlichkeit und Wettbewerbsfähigkeit [16] auch die hohen Ansprüche der „Grünen Chemie“ weitestgehend erfüllen. Dementsprechend sind die wichtigsten Forderungen an zukünftige Prozesse [17]:

- Gebrauch von Ausgangsverbindungen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe
- Einsatz von Katalysatoren anstelle von stöchiometrischen Reagenzien
- Genereller Verzicht auf organische Lösungsmittel und toxische Chemikalien
- Reduktion von Abfällen
- Steigerung der Energieeffizienz
- Vermeidung von Unfällen und Minimierung des Sicherheitsrisikos

Die bislang entwickelten Verfahren konnten bezüglich Ökonomie oder Ökologie noch nicht mit der Ozonolyse konkurrieren, doch die Anzahl von Publikationen und Patenten zur katalytischen Spaltung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten unter Verwendung „grüner“ Oxidationsmittel (O_2 , H_2O_2) und Lösungsmittel (H_2O) spiegeln das große Interesse an dieser Thematik wider [18,19]. Zusätzlich konnten bereits veröffentlichte Forschungsstudien, die in Kap. 3.4 detailliert vorgestellt werden, die Vorteile und das enorme Potential der nachhaltigen und umweltfreundlicheren Prozesse aufzeigen.

2. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Aspekte zur goldkatalysierten Synthese biobasierter Mono- und Dicarbonsäuren beleuchtet werden. Neben der Verwendung eines umweltfreundlichen, wässrigen Reaktionsmediums steht insbesondere der Einsatz grüner Oxidationsmittel zur katalytischen Spaltung dihydroxylierter Fettsäuren im Vordergrund.

Zu den Schwerpunkten dieser Arbeit gehören: I) Katalysator- bzw. Trägerscreening und Optimierung der Reaktionsbedingungen, II) reaktionsmechanistische Studien und III) Untersuchungen zur Langzeit- sowie Lagerungsstabilität von Goldträgerkatalysatoren.

Bezugnehmend auf die Forschungsergebnisse von A. Janz [20], der im Rahmen seiner Dissertation erstmals demonstrieren konnte, dass die oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten an Metalloxid-geträgerten Goldkatalysatoren überhaupt möglich ist, erfolgt zu Beginn dieser Arbeit die Etablierung und Validierung einer geeigneten Analysemethode, die sich prinzipiell aus der Silylierung der Reaktionsproduktproben und anschließender Konzentrationsbestimmung mittels GC/MS zusammensetzt. Dadurch soll die exakte Konzentrationsbestimmung aller Reaktanden insbesondere der bislang von A. Janz nur unvollständig oder gar nicht wiedergefundenen Edukte sichergestellt werden, so dass neben den erzielten Produktausbeuten auch Eduktumsätze zugänglich sind. Zudem werden zu jedem Versuch Wiederfindungsraten bestimmt, um die Bildung weiterer, mittels GC/MS nicht detektierbarer Nebenprodukte ausschließen oder registrieren zu können.

Ein Katalysatorscreening von nach bekannten Präparationstechniken wie Imprägnierung oder Auffällung synthetisierten Goldkatalysatoren soll aufzeigen, mit welcher Gold-Träger-Kombination die besten Resultate bezüglich Eduktumsatz sowie Ausbeuten an gewünschten C9-Produkten Azelainsäure (AA) und Pelargonsäure (PA) erzielt werden können. Im Anschluss werden unter Einsatz des effektivsten Katalysatorsystems die Reaktionsbedingungen wie NaOH-Menge, Gold/Edukt-Verhältnis und Temperatur variiert und optimiert. Darüber hinaus ist der Gebrauch diverser, grüner Oxidationsmittel wie O₂, synthetische Luft und H₂O₂-Lösung sowie die Erweiterung des Substratspektrums (Ölsäure- und Erucasäurederivate) geplant.

Die reaktionsmechanistischen Untersuchungen zur aeroben Spaltung von 9,10-Dihydroxystearinsäure (DSA) sind der zentrale Schwerpunkt dieser Arbeit und sollen zur Beantwortung folgender Fragen dienen:

- Werden die bereits identifizierten C8-Nebenprodukte Capryl- (CA) und Suberinsäure (SA) durch eine fortschreitende Spaltung oder Zersetzung der C9-Hauptprodukte AA und PA erhalten und handelt es sich demnach um eine Folgereaktion, oder kann die Produktbildung durch eine Parallelreaktion beschrieben werden?

- Liegt ein radikalischer Reaktionsmechanismus vor, oder könnten radikalische Nebenreaktionen eine Rolle spielen?
- Woher stammen die Sauerstoffatome, die zur Bildung der Mono- und Dicarbonsäuren benötigt werden?
- Dient die wässrige NaOH-Lösung, die als Reaktionsmedium eingesetzt wird, lediglich zur Neutralisation der entstandenen Carbonsäuren oder ist sie darüber hinaus am Mechanismus beteiligt?

Zur Klärung der Produktbildung werden Stabilitätsuntersuchungen der C9-Zielprodukte unter den zur DSA-Spaltung eingesetzten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Zusätzliche Erkenntnisse sollen durch den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Produkte während der zu untersuchenden Reaktion gewonnen werden. Um die Existenz von Radikalen und deren Beteiligung an der DSA-Spaltung sowie eventuell ablaufende Nebenreaktionen nachweisen oder gänzlich ausschließen zu können, wird der Einsatz von Radikalfängern (TEMPO oder Hydrochinon) und Radikalkettenstartern (AIBN oder Co(II)-Salze) herangezogen. Darüber hinaus werden Markierungsversuche mit $^{18}\text{O}_2$ als Oxidationsmittel sowie in einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung durchgeführt, um die Rolle des Lösungsmittels sowie die Herkunft des Sauerstoffatoms in den Produkten zu ergründen und Anhaltspunkte zu dem vorliegenden Mechanismus zu erhalten.

Die Problematik der Lagerung von frisch hergestellten Goldkatalysatoren ist schon seit längerem bekannt und wurde bereits in einigen Publikationen [21-23] dargelegt. Systematische Untersuchungen zum Alterungsverhalten von Goldkatalysatoren in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen sollen aufzeigen, ob eine Katalysatordesaktivierung bereits während der Lagerung erfolgt und inwieweit dieses Phänomen von Parametern wie Atmosphäre, Lichtexposition und Temperatur beeinflusst wird. Die aerobe DSA-Spaltung soll als Testreaktion dienen, um wichtige Katalysatoreigenschaften wie Aktivität und Selektivität der unterschiedlich gelagerten Proben miteinander vergleichen zu können. STEM-Bilder, die in regelmäßigen Zeitintervallen aufgenommen werden, sollen mögliche Veränderungen der Katalysatorstruktur sowie Goldpartikelgröße dokumentieren. Darüber hinaus soll anhand von Recyclingversuchen die Langzeitstabilität von Goldkatalysatoren in der DSA-Spaltung geprüft werden.

3. Theoretischer Teil

3.1 Heterogene Katalyse

Der Begriff „Katalyse“ wurde bereits 1895 von Ostwald definiert [24]. Gemäß seiner Definition beschleunigt ein Katalysator eine chemische Reaktion, greift aber weder in das Gleichgewicht der Reaktion ein, noch wird er während der Reaktion verbraucht [24,25]. Grundsätzlich wird zwischen homogenen (z.B. Übergangsmetallkomplexe), heterogenen (z.B. Edelmetallträgerkatalysatoren) und Biokatalysatoren (z.B. Enzyme) unterschieden [26]. Befinden sich die Reaktanden und der Katalysator in unterschiedlichen Aggregatzuständen, so handelt es sich um eine heterogen katalysierte Reaktion [25]. Üblicherweise wird hierbei ein fester Katalysator eingesetzt, während Edukte und Produkte flüssig, gasförmig [25] oder im Solvens gelöst sind [26]. Eine heterogen katalysierte Reaktion ist sehr komplex und setzt sich aus mehreren Teilschritten zusammen. So müssen zur mikro- und makrokinetischen Betrachtung neben der eigentlichen chemischen Reaktion auch Ad- und Desorptionsvorgänge sowie eventuell auftretende Stofftransportprozesse (Poren- und Filmdiffusion) beachtet werden [27,28].

Zur Beurteilung und zum direkten Vergleich unterschiedlicher Katalysatorsysteme dienen vor allem die Größen Aktivität, Selektivität und Stabilität [24,29]. Während die Aktivität die Geschwindigkeit einer katalysierten Reaktion beschreibt, zeigt die Selektivität als bekanntlich wichtigste Katalysatoreigenschaft, ob während der Reaktion das Zielprodukt oder Nebenprodukte vorrangig gebildet werden. Die Stabilität eines Katalysators wird anhand seiner Lebensdauer, auch Standzeit genannt, beurteilt. Durch das Auftreten von Desaktivierungserscheinungen, die im nachfolgenden Kapitel vorgestellt werden, kann sich die Einsatzdauer des Katalysators drastisch verringern. Darüber hinaus sind im direkten Vergleich zu homogenen und enzymatischen Katalysatoren die häufig geringeren Selektivitäten, vorkommende Stofftransportlimitierungen, die fehlende Kenntnis der exakten Katalysatorstrukturen und der aktiven Zentren sowie die nur schwer oder gar nicht aufzuklärenden Reaktionsmechanismen die Defizite der heterogenen Katalysatoren [24].

Die hohe Temperaturbeständigkeit, problemlose Abtrennung und Rückgewinnung, die Möglichkeit zur Regenerierung und das breite Anwendungsspektrum sind aber die bedeutendsten Vorzüge, die den Einsatz von heterogenen Katalysatoren in der industriellen Chemie so rentabel und attraktiv machen [24].

3.1.1 Desaktivierungserscheinungen heterogener Katalysatoren

Die Desaktivierung von heterogenen Katalysatoren, die zu Aktivitäts- und/oder Selektivitätsverlusten und somit auch zur Minderung der Standzeit eines Katalysators führt, stellt in industriellen Prozessen eines der größten Probleme dar [30]. Da Desaktivierungen nicht immer

verhindert werden können, ist das Bestreben groß, Regenerierungsmöglichkeiten bereits desaktivierter Katalysatoren zu entwickeln [24]. Eine Desaktivierung, die häufig auch als Alterung bezeichnet wird, kann durch unterschiedliche mechanische, chemische oder thermische Faktoren verursacht werden [30].

Zu den relevantesten Ursachen gehören [24,31]:

- Vergiftung
- Inhibierung
- Ablagerung auf der Oberfläche (Fouling)
- Sinterung
- Verluste von Aktivkomponenten

Die Blockierung katalytisch aktiver Zentren wird als Vergiftung oder Inhibierung bezeichnet. Während die Inhibierung durch z.B. Edukte, Zwischen-, Neben- oder Zielprodukte [31] verursacht wird und somit eine reversible Adsorptionserscheinung darstellt, führen Katalysatorgifte, die durch chemische Bindungen an den aktiven Zentren gebunden sind, zu einer irreversiblen Desaktivierung [24]. Zu den Katalysatorgiften zählen unter anderem S, Se, P, As und die Halogene. Des Weiteren kann auch Sauerstoff als Katalysatorgift bei der Verwendung von Pt- oder Pd-haltigen Katalysatoren wirken. Dieses Phänomen wird als Überoxidation in der Literatur beschrieben [32-34].

Unter der Desaktivierungserscheinung Fouling [31] werden Ablagerungen von Substanzen (Polymere, Koks) auf der Oberfläche des Katalysators verstanden. Diese können entweder zur Bedeckung katalytischer Zentren, zur Verengung oder zum Verschluss der Katalysatorporen führen. Demzufolge sind Adsorptionsvorgänge an den Aktivzentren auf der Oberfläche sowie Stofftransportprozesse in den Katalysatorporen eingeschränkt oder komplett unterbunden [24].

Die Sinterung beschreibt einen irreversiblen Desaktivierungsprozess, dessen Hauptursachen eine hohe Temperaturführung und die Existenz außergewöhnlich kleiner Partikel der Aktivkomponente sind. Kleine katalytisch aktive Kristallite können sich auf der Katalysatoroberfläche bewegen und agglomerieren. Das daraus resultierende Partikelwachstum hat eine Verringerung katalytisch aktiver Oberfläche zur Folge [24].

Die irreversible Aktivitätsminderung eines Katalysators durch Verlust von Aktivkomponenten kann diverse Ursachen haben. In der Gasphasenkatalyse kann diese Desaktivierungserscheinung auf die Entstehung leichtflüchtiger Verbindungen (Metallcarbonyle, -oxide oder -halogenide) zurückgeführt werden [24]. Dahingegen wird in der Flüssigphasenkatalyse ein Phänomen beobachtet, das als Ausbluten oder Leaching [35-38] des Katalysators bekannt ist. Hierbei werden durch die Einwirkung des Lösungsmittels oder durch chemische Re-

aktionen Aktivkomponenten vom Katalysatorträger abgelöst und gehen in die Flüssigphase über.

Die Alterungsgeschwindigkeit eines heterogenen Katalysators ist von den Prozessparametern, wie z.B. Temperatur, Druck, pH-Wert, Konzentrationen etc., abhängig. Daher kann neben geeigneten Regenerierungsmöglichkeiten auch die Änderung der Reaktionsbedingungen zur Verlängerung der Standzeit beitragen [24]. Die Alterung von Katalysatoren wird aber nicht nur während des Katalysatoreinsatzes beobachtet. So können Goldkatalysatoren bereits während der Lagerung in Abhängigkeit von den vorherrschenden Lagerungsbedingungen (Atmosphäre, Lichteinwirkung, Temperatur) altern [21].

3.2 Gold in der Katalyse

3.2.1 Geschichte der Goldkatalyse

Gold wurde lange Zeit als katalytisch inaktiv dargestellt [39,40]. Erst im Jahre 1973 gelang es der Arbeitsgruppe von Bond, geträgerte Goldkatalysatoren erfolgreich in der Olefinhydrierung einzusetzen [41,42]. Der tatsächliche Durchbruch der Goldkatalyse wurde aber erst Mitte der 80er Jahre erzielt und ist auf die Forschungsarbeiten von Haruta und Hutchings zurückzuführen. Haruta et al. führten Untersuchungen zur CO-Oxidation unterhalb 0 °C an Metalloxid-geträgerten Au-Katalysatoren durch [43]. Hutchings widmete sich der goldkatalysierten Hydrochlorierung von Ethin zu Vinylchlorid [44]. Beide Forschungsgruppen konnten aufzeigen, dass geträgerte Goldnanopartikel eine hohe Aktivität besitzen.

Die bis zum heutigen Tage stetig zunehmende Anzahl von Publikationen und Patenten zur homogenen und heterogenen Goldkatalyse spiegelt die Vielfältigkeit von Goldkatalysatoren und ihr enormes Potential in der Synthesechemie wider [45-47].

3.2.2 Vom metallischen Gold zu Goldnanopartikeln

3.2.2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften des Goldes

Gold befindet sich ebenso wie die Elemente Kupfer und Silber in der 1. Nebengruppe des Periodensystems und besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ [48]. Es weist neben den typischen metallischen Eigenschaften wie Glanz, Biegsamkeit, thermische und elektrische Leitfähigkeit [48] auch außergewöhnliche Merkmale auf, die im Wesentlichen auf den relativistischen Effekten und der Lanthanoidkontraktion beruhen [49]. Pitzer [50] ermittelte den theoretischen Energiegehalt der 6s- und 5d-Elektronen ohne den Einfluss relativistischer Effekte zu berücksichtigen und konnte anhand seiner Resultate zeigen, dass die relativistische Stabilisierung der s- sowie die Destabilisierung der d-Orbitale zu einer

Verringerung des Abstandes zwischen dem 6s- und dem 5d-Energieniveau um bis zu 60 % [50] und somit auch zu einzigartigen Eigenschaften des Goldes führen [51].

Gold besitzt neben einem großen Ionisierungspotential (9,2 eV [48]) und einer hohen Elektronenaffinität (2,3 eV [52]) die größte Elektronegativität (2,4 [52]) aller Metalle [49]. Des Weiteren weist Gold im Gegensatz zu anderen Metallen eine charakteristische und einmalige „goldgelbe“ Farbe auf, die auf den Elektronenübergang aus dem 5d-Band in das Fermi-Level (überwiegend 6s-Band) zurückzuführen ist [53]. Diese Absorption beginnt bei 2.4 eV und entspricht dem blauen und violetten Spektralbereich, während rotes sowie gelbes Licht reflektiert werden und dem Gold seine einzigartige Farbe verleihen. Die außergewöhnliche Inertheit gegenüber Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und einer Vielzahl von Chemikalien macht Gold zu einem der beliebtesten Edelmetalle zur Herstellung von Schmuck [49], da es niemals seinen Glanz verliert [53].

Die wichtigsten und am häufigsten anzutreffenden Oxidationsstufen des Goldes sind +1 und +3. Seltener wird die höhere Oxidationsstufe +5 (z.B. in $[\text{AuF}_6]^-$) angenommen. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Goldes ist auch die Bildung von Goldanionen möglich, deren Existenz in CsAu nachgewiesen wurde [49]. Ferner bietet die Elektronegativität eine Erklärung dafür, warum sich Gold nur in Königswasser unter Bildung von Tetrachlorogoldsäure auflöst.

3.2.2.2 Ursachen der katalytischen Aktivität von Goldnanopartikeln

Aufgrund des edlen Charakters des Goldes und seiner beachtlichen Inertheit wurde lange Zeit angenommen, dass Gold als Aktivkomponente in der Katalyse nicht geeignet ist [39,42,54]. Heutzutage werden Goldkatalysatoren in einer Vielzahl von Reaktionen eingesetzt (s. Kap. 3.2.3). Das anscheinend ausschlaggebende Kriterium für einen aktiven Katalysator ist die Goldpartikelgröße, die weniger als 5 nm betragen sollte [49]. Die Ursache für die beachtliche Aktivität und die Natur der aktiven Zentren geträgerter Goldkatalysatoren werden trotz zahlreicher Studien insbesondere zur CO-Oxidation auch heute noch diskutiert [55]. Es ist aber erwiesen, dass die Abnahme der Partikelgröße eine Änderung der Eigenschaften des Goldes zur Folge hat. So nimmt mit abnehmender Partikelgröße die Koordinationszahl der Oberflächenatome ab. Demzufolge steigt die Anzahl unbesetzter Orbitale [56]. Aufgrund des Größenquantisierungseffektes (engl. quantum-size effect [57]) verlieren die Goldpartikel auch allmählich ihren metallischen Charakter [49,51]. Die niedrig koordinierten Atome sind im Gegensatz zum massiven Gold zur Chemisorption von Molekülen befähigt, da nun die resultierenden elektronischen Eigenschaften vielmehr denen der „freien“ Atome entsprechen [49].

Defektstrukturen auf der Oberfläche [42], negativ geladene Goldcluster [58,59] oder Goldkationen (Au^+) [60-62] werden ebenfalls als Aktivzentren diskutiert.

Das Trägermaterial scheint neben einem stabilisierenden Effekt für die Au-Nanopartikel [49,63] auch einen erheblichen Einfluss auf die Größe und Morphologie der Goldcluster zu haben [64,65]. Erforschte Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Träger und Goldpartikel, die zur Reaktivität der Katalysatoren beitragen sollen, sind der Charge-Transfer-Effekt vom Träger zum Gold [59] und die Träger-induzierte Deformierung (engl. support-induced strain [66]) der Goldpartikel [67].

Die bisherigen Forschungsarbeiten zeigen interessante Thesen und Aspekte zur Erklärung der Reaktivität von Goldclustern und zur Beschreibung der aktiven Zentren. Wahrscheinlich resultiert die außergewöhnliche katalytische Aktivität der Goldnanopartikel aus der Synergie struktureller (Ecken, Kanten, Stufen [68]) sowie elektronischer Effekte [51].

3.2.2.3 Optische Eigenschaften von Goldnanopartikeln

Die optischen Eigenschaften der Nanoteilchen unterscheiden sich deutlich von denen des massiven Goldes. Goldkolloid-Lösungen zeigen eine intensive Rotfärbung [69] und die Farbenpracht geträgerter Goldkatalysatoren (s. Abb. 3.1) kann sich in Abhängigkeit von der Partikelgröße und -form, vom Goldgehalt und vom Trägermaterial von hellrosa über rot bis blau, dunkelviolet oder gar schwarz erstrecken [70].

Dieser Färbung liegt ein Phänomen zugrunde, das von Mie (1908) erstmalig beschrieben wurde [71]. Trifft Licht auf die Oberfläche der Goldnanopartikel, so kann eine Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich bei ca. 520-530 nm verzeichnet werden [69]. Die freien 6s-Elektronen im Leitungsband werden durch diese Photonenfrequenz zu einer kollektiven Oszillation angeregt, die als lokale Oberflächenplasmonen-Resonanz (engl. localized surface plasmon resonance) bezeichnet wird, und aus der die beeindruckenden Farben resultieren [72,73].



Abb. 3.1: Goldträgerkatalysatoren und ihre unterschiedlichen Farben

3.2.3 Anwendung von Goldkatalysatoren

Der Einsatz von Gold als Aktivkomponente in der Katalyse ist „[...] so vielseitig wie ein Schweizer Taschenmesser [...]“ [74]. In der homogenen Goldkatalyse werden Goldkomplexe z.B. zur C-C-Kreuzkupplung [75,76], enantioselektiven Hydrierung von Alkenen und Iminen [77] sowie nucleophilen Addition an Alkene und Alkine [47] eingesetzt. Dahingegen zeigen trägerfixierte Au-Katalysatoren ein weitaus breiteres Anwendungsspektrum in der Gas- und Flüssigphasenkatalyse. Einen Überblick über die wichtigsten goldkatalysierten Synthesen bietet Tabelle 3.1.

Tab. 3.1: Überblick über das Anwendungsspektrum geträgerter Goldkatalysatoren

Reaktionen	Substrate/Produkte	Referenz
Oxidationen	Alkohole zu Aldehyden	[78]
	Alkohole zu Carbonsäuren	[36,79-81]
	Kohlenhydrate	[82,83]
	z.B. D-Glucose zu Gluconsäure	
	CO zu CO ₂	[43,84]
	Propen zu Propenoxid	[85]
	Ethen zu Vinylacetat	[86,87]
Hydrierung	H ₂ zu H ₂ O ₂	[88-90]
	1,3-Butadien zu Buten	[91]
	CO ₂ zu Methanol	[92-94]
Dehydrierung	Methanol	[95,96]
	Ameisensäure	[49,97]
Hydrochlorierung	Ethin zu Vinylchlorid	[44,98]
Wassergas-Shift-Reaktion	CO + H ₂ O zu CO ₂ + H ₂	[99-101]

Neben denen in Tab. 3.1 aufgeführten Reaktionen werden Goldträgerkatalysatoren auch zu kommerziellen Zwecken, wie z.B. zur Luft- [46,102,103] und Wasserreinigung [104], in CO- und H₂-Sensoren [105] sowie als wichtigste Komponente in CO-Gasmasken [106] verwendet.

3.2.4 Methoden zur Präparation von trägerfixierten Goldkatalysatoren

Wie bereits in Kap. 3.2.2.2 erwähnt, ist die Goldpartikelgröße der entscheidende Faktor [39,49,67], um aktive Katalysatoren zu erhalten. Einen erheblichen Einfluss auf die Partikelgröße und -morphologie haben neben der Wahl der Präparationsmethode [49,107-109]

auch die Nachbehandlungsschritte (Waschen, Kalzinierung oder Reduktion) und die Lagerung [22,21] der frisch hergestellten Katalysatoren. Resultierende Katalysatoreigenschaften können vor allem durch die während der Präparationsmethode gewählten Parameter Temperatur [110], pH-Wert [111-113], Goldprecursor-Konzentration [114], Präparationsdauer [115], eingesetzte Goldspezies und Trägermaterialien [56] beeinflusst werden. Zusätzliche Veränderungen der Partikeleigenschaften werden während der Nachbehandlung durch die Wahl des Gases [40] und dessen Flussrate [21], Kalzinierungstemperatur [116,117] und -dauer erzielt.

In den meisten Präparationsmethoden wird eine Gold(III)-Verbindung als Precursor verwendet, die während oder nach der Präparation zu Au(0) reduziert wird. Häufig erfolgt auch eine thermische Nachbehandlung der Katalysatorvorstufe an der Luft, so dass zunächst metastabiles Au_2O_3 entsteht, das oberhalb von 150 °C unter Bildung von elementarem Gold zerfällt [48].

Seit der Entdeckung katalytisch aktiver Goldnanopartikel wurden viele Methoden zur Herstellung geträgerter Au-Katalysatoren entwickelt. Folgende Präparationsmethoden wurden bereits in der Fachliteratur vorgestellt:

- Imprägnierung [29,109,118]
- Auffällung (engl. deposition-precipitation) [40,119]
- Co-Präzipitation (engl. co-precipitation) [43,84]
- Sol-Immobilisierung [45,120-122]
- Chemische und physikalische Gasphasenabscheidung [123-128]
- Photo- und sonochemische Methoden [129-131]
- Sprühtechniken [132]

Die gebräuchlichsten Synthesetechniken zur Herstellung von Metalloxid-geträgerten Goldkatalysatoren, die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sind die Imprägnierung und Auffällung. Daher werden diese Methoden im Folgenden näher erläutert und ihre Vor- und Nachteile aufgezeigt.

3.2.4.1 *Imprägnierung*

Die Imprägnierung ist eine der ältesten Techniken zur Präparation von Goldkatalysatoren und wurde in den 70er Jahren von Bond und Sermon [133] vorgestellt. Diese Methode ermöglicht den Einsatz von nahezu allen Trägermaterialien sowie verschiedener Goldvorstufen und wird daher auch als praktischste Methode [56] beschrieben. Häufig dient Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4) als Goldprecursor, wobei diverse Gold(III)anionen der Form

$[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ in wässriger Lösung (s. Abb. 3.2 in Kap. 3.2.4.2) resultieren, die anschließend mit der Trägeroberfläche elektrostatisch wechselwirken können.

In Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittelvolumen wird die Imprägnierungstechnik in zwei Kategorien I) Imprägnierung bis zur eintretenden Feuchte (engl. impregnation to incipient wetness [56] oder dry impregnation [29]) und II) Naßimprägnierung (engl. wet impregnation [29]) unterteilt. Während bei der Imprägnierung bis zur eintretenden Feuchte lediglich das dem Porenvolumen des Trägers entsprechende Lösungsmittelvolumen eingesetzt wird, erfolgt die Naßimprägnierung in einer Suspension aus Trägermaterial und Goldprecursor-Lösung.

Der eigentlichen Herstellungsverfahren folgen weitere Nachbehandlungsschritte, die der Entfernung des Lösungsmittels (z.B. Evaporation [118]), Trocknung und Aktivierung (Kalzinierung oder Reduktion im Gasstrom [117]) der Katalysatorvorstufe dienen.

Als Nachteil dieser Methode entpuppt sich vor allem die beachtliche Partikelgröße zwischen 10–35 nm [56], von der unter Verwendung Chlorid-haltiger Goldprecursoren häufig berichtet wird. Die Sinterung als Grund für das Partikelwachstum während der thermischen Nachbehandlung [39,134] kann aber vermieden werden, wenn der Goldgehalt der Katalysatoren (< 0.1 Gew.%) [118] sehr niedrig gehalten wird. Waschprozeduren mit einer Ammoniaklösung [114,135] oder die Zugabe von Na_2CO_3 [136] vor der thermischen Behandlung können ebenfalls die Bildung von Agglomeraten minimieren oder gar verhindern.

3.2.4.2 Auffällung

Die Auffällungsmethode (Abkürzung: DP) hat sich zur Abscheidung kleiner Goldpartikel auf oxidischen Trägern als besonders geeignet erwiesen [63,119,137,138]. Generell wird zwischen der Auffällung mit Harnstoff und NaOH unterschieden [118]. Die Auffällung gemäß der DP_{NaOH} -Technik erfolgt aus einer Suspension des Trägers und des Goldprecursors bei einem definierten pH-Wert, der durch Zugabe einer NaOH-Lösung eingestellt wird.

Untersuchungen zur Goldbeladung von Au/TiO_2 in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert während der Herstellungsverfahren haben gezeigt, dass es nicht realisierbar ist, das vorliegende Gold vollständig auf dem Träger abzuscheiden (max. 60 % des nominalen Goldgehalts) und dass der Goldanteil der Katalysatoren mit zunehmendem pH-Wert zwischen 4 und ~ 10 [63] bzw. 6–10 [40] drastisch sinkt. Der pH-Wert während der Auffällung hat aber ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die resultierende Goldpartikelgröße. Goldpartikel, die eindeutig kleiner als 5 nm sind und somit die größte Aktivität besitzen, werden in einem pH-Bereich zwischen 6–10 [40] oder gar erst bei höheren pH-Werten zwischen 8–9 [63,119,138] beobachtet. Daher ist die größte Herausforderung die Herstellung eines ausreichend beladenen und dennoch aktiven Goldkatalysators.

Ein häufig eingesetztes Additiv, das zusätzlich die Bildung kleinerer Goldnanopartikel fördern soll und auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist Magnesiumcitrat [56]. Die exakte Wirkungsweise dieser Spezies konnte bislang noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Haruta und Mitarbeiter [139,140] konnten aber zeigen, dass eine Adsorption der Citrat-Anionen an der Trägeroberfläche erfolgt. Sie äußerten die Vermutung, dass diese co-adsorbierte Spezies als eine Art „Abstandshalter“ zwischen den adsorbierten Goldkomplexen fungiert und somit die Bildung von Agglomeraten verhindern kann. Des Weiteren wird ein Ligandenaustausch in Gold(III)komplexen durch das Citrat diskutiert [141].

Neben der unvollständigen Auffällung und einer problematischen Reproduzierbarkeit der Goldkatalysatoren [63] stellt die begrenzte Auswahl an Trägern einen erheblichen Nachteil dieser Methode stellt dar, da nur Materialien geeignet sind, die einen isoelektrischen Punkt (IEP) oberhalb pH 5 aufweisen [56]. Der IEP [138,142,143], der in der Literatur auch als Ladungsnullpunkt (engl. zero point of charge [144]) bezeichnet wird, definiert den pH-Wert, an dem die Oberfläche der Metalloxide die gleiche Anzahl positiver und negativer Ladungen trägt. Liegt der pH-Wert unterhalb des IEPs des Trägers, so resultiert eine überwiegend positiv geladene Trägeroberfläche, die zur Adsorption von negativ geladenen Ionen oder Komplexen der Aktivkomponente befähigt ist. Dahingegen sind bei einer größtenteils negativ geladenen Trägeroberfläche (pH > IEP) nur Wechselwirkungen mit einer kationischen Spezies möglich [29].

Die Verwendung einer Tetrachlorogold(III)säure-Lösung zur Katalysatorpräparation führt in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert zu diversen Hydrolysegleichgewichten und zu verschiedenen, negativ geladenen oder neutralen Gold(III)komplexen [119] (s. Abb. 3.2).

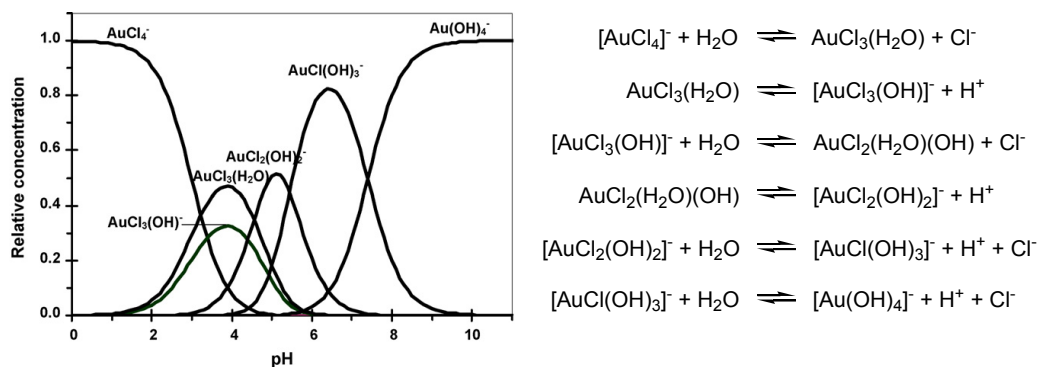
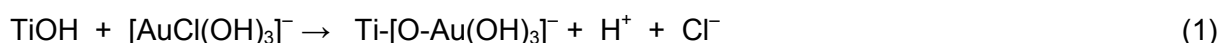


Abb. 3.2: pH-abhängige Bildung von Gold(III)komplexen und Hydrolysegleichgewichte aus [119]

Demzufolge kann eine elektrostatische Anziehung zwischen der Trägeroberfläche und den anionischen Gold(III)komplexen aus Abb. 3.2 nur erfolgen, wenn die Katalysatorpräparation in einem pH-Bereich unterhalb des IEPs durchgeführt wird [114]. Aufgrund der Tatsache, dass im pH-Bereich > 6 aktive und ausreichend beladene Katalysatoren Au/TiO₂ nach der

DP_{NaOH}-Methode erzeugt werden können, wird eine Auffällung in einem pH-Bereich oberhalb des IEPs von TiO₂ (IEP_{TiO₂} = ~5.5 [144]) empfohlen [40,63,119,138]. Der Adsorptionsvorgang kann in diesem Fall nicht einfach durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Träger und Goldspezies erklärt werden, da größtenteils negative Ladungen auf der Oberfläche existieren [108]. Einen Mechanismus, der die Adsorption der Goldspezies auf der Trägersoberfläche am oder über dem IEP von TiO₂ (pH = 6–8) erklären könnte, bieten Zanella et al. [145]. Sie postulieren, dass es in Abhängigkeit von der vorliegenden Goldspezies (AuCl₂(OH)₂⁻ oder AuCl(OH)₃⁻) zur Ausbildung von Oberflächenkomplexen nach Gleichung 1 kommen könnte.



Moreau et al. [119] vermuten dahingegen die Adsorption von Au(OH)₃, das sich im basischen Milieu im Gleichgewicht mit der Au(OH)₄⁻-Spezies befindet, an negativ geladenen Oberflächenzentren. Zusätzlich erwähnen sie die Möglichkeit einer nachfolgenden Dehydratisierung als Nebenreaktion, die zur Entstehung von Au₂O₃ führen soll. Tsubota et al. [40] postulieren die Auffällung von neutralem Au(OH)₃, die aus der Adsorption von AuCl(OH)₃⁻ an spezifischen Oberflächenzentren des TiO₂ resultieren könnte.

Eine weitere Variante der Auffällungstechnik stellt die DP mit Harnstoff dar. Zur Präparation von Goldkatalysatoren wird eine Suspension aus Goldprecursor (HAuCl₄), Trägermaterial und Harnstoff für einige Stunden auf 80 °C erhitzt, bis der gewünschte pH-Wert (2,99–7,84 [108] und 8–8,5 [109,146]) zu verzeichnen ist. Im Anschluss folgen Abtrennung des Feststoffes (Filtration [146] oder Zentrifugieren [145]), Waschung, Trocknung sowie Aktivierung (Kalzinierung [145,147] oder Reduktion [146,147]) der Katalysatorvorstufe.

Die langsame Zersetzung von Harnstoff in wässriger Lösung unter Bildung von Kohlendioxid, Ammonium- und Hydroxidionen führt im Gegensatz zur DP_{NaOH}-Methode zu einem kontinuierlichen Anstieg des pH-Werts [118]. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist die große Goldmenge (81–100 % des nominalen Goldanteils [108,109,145,146]), die auf Trägermaterialien wie TiO₂, Al₂O₃ und CeO₂ aufgefällt werden kann.

Intensive Studien zur Aufklärung der Adsorptionsvorgänge während der Präparation von Au/TiO₂ wurden von Zanella et al. [108,145] vorgestellt. Die Autoren zeigen auf, dass die Auffällung des Goldes bereits nach 1 h beendet ist und in einem sauren pH-Bereich (pH = 2,99) erfolgt. Eine Verlängerung der Präparationsdauer auf 90 h (Anstieg des pH-Wertes auf pH 7,84) hat eine deutliche Verringerung der durchschnittlichen Partikelgröße von 5,6 nm auf 2,4 nm zur Folge. Aufgrund der Resultate zahlreicher Analysenmethoden und der Tatsache, dass die aufgefällte Goldspezies einen großen Stickstoffanteil enthält, gehen sie von der

Annahme aus, dass zu Beginn der Präparation (saures Milieu) die Goldadsorption auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen positiv geladener Metalloxidoberfläche und anionischen Gold(III)komplexen (s. Abb. 3.2) zurückzuführen ist. Die bereits adsorbierten Goldpartikel dienen als Fällungskeime weiterer Goldkomplexe sowie in der Suspension vorliegender ionischer Verbindungen (z.B. NH_4^+ oder OCN^- [148]) aus dem Harnstoffzerfall und führen folglich zur Reifung der Goldpartikel. Für den letzten Schritt postulieren die Autoren einen langsamen Zerfall der adsorbierten Spezies infolge repulsiver Wechselwirkungen zwischen den großen Goldkomplexen und stützen ihre Aussage auf die Existenz solcher Phänomene (präsentiert in Lit. [149,150]) aus der Kolloidchemie.

Der von Zanella et al. vorgestellte Mechanismus zur Bildung der Goldnanopartikel konnte bislang nicht eindeutig nachgewiesen oder widerlegt werden.

3.3 Öle und Fette

3.3.1 Struktur, Zusammensetzung und Anwendung

Öle und Fette können sowohl tierischer als auch pflanzlicher Herkunft sein und sind Fettsäureester des Glycerols [3]. Sie setzen sich jeweils aus einer Glycerol- und drei Fettsäureeinheiten zusammen und werden daher auch als Triglyceride (s. Abb. 3.3) bezeichnet [151].

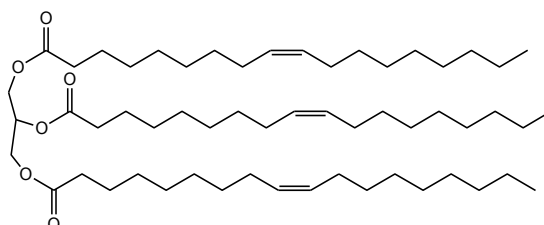


Abb. 3.3: Beispiel eines Triglycerids

Charakteristisch für die unterschiedlichen Pflanzenarten, aus denen Fette und Öle gewonnen werden können, sind die enthaltenen Fettsäuren, die sich jeweils in Kettenlänge, Anzahl sowie Position der Doppelbindungen und weiterer funktioneller Gruppen unterscheiden [3]. Fettsäuren kommen in der Natur fast ausschließlich mit einer geraden Anzahl von C-Atomen vor [152]. Die Fettsäuren, die sechs bis vierzehn C-Atome enthalten, werden als kurzkettige, solche, die mehr als sechzehn C-Atome aufweisen, als langkettige Fettsäuren bezeichnet [2]. Um Informationen bezüglich Kettenlänge, Anzahl und Position der Doppelbindungen ohne Darstellung oder Kenntnis der exakten Strukturformel zu kommunizieren, wurden unterschiedliche Kurzschreibweisen eingeführt [153]. Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen gehen auf Stoffel et al. [154] zurück. Ölsäure erhält dabei das Kürzel 18:1⁹. Damit

wird ausgedrückt, dass es sich um eine einfach ungesättigte C18-Fettsäure handelt, die an der Position 9 eine Doppelbindung enthält.

Die wichtigsten pflanzlichen Fette und Öle, die in der Industrie verwendet werden, und ihr prozentualer Anteil an gesättigten und ungesättigten Fettsäuren sind in Abb. 3.4 zusammengestellt. Die bedeutendsten Fettsäuren werden zusätzlich in Abb. 3.5 präsentiert.

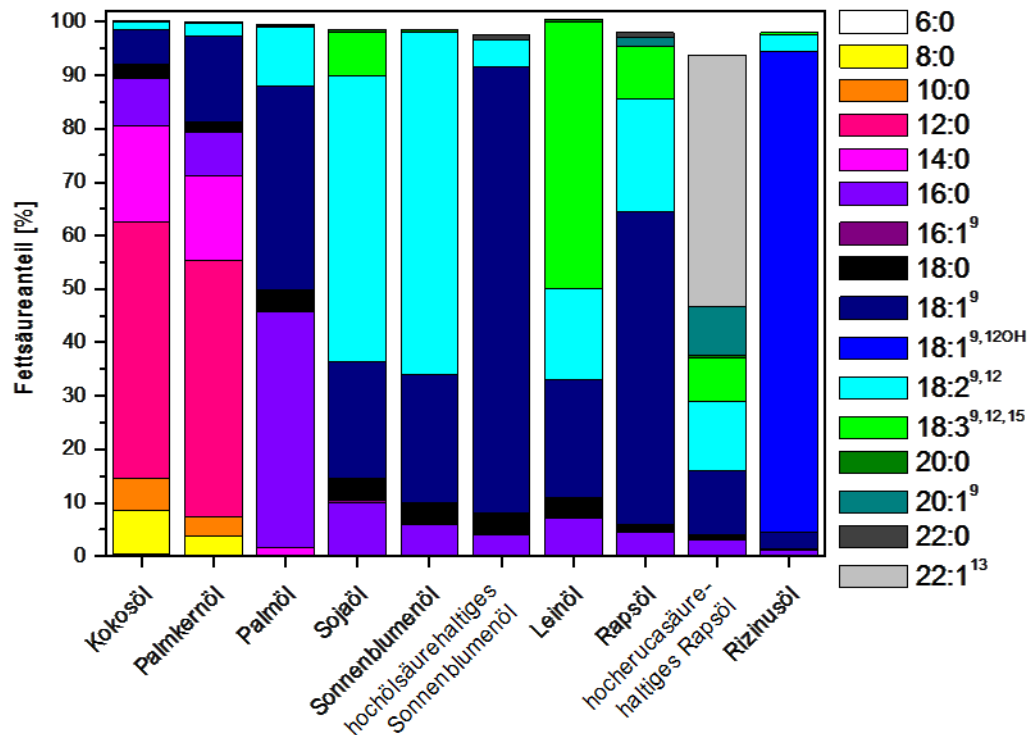


Abb. 3.4: Zusammensetzung der bedeutendsten biogenen Fette und Öle [151]

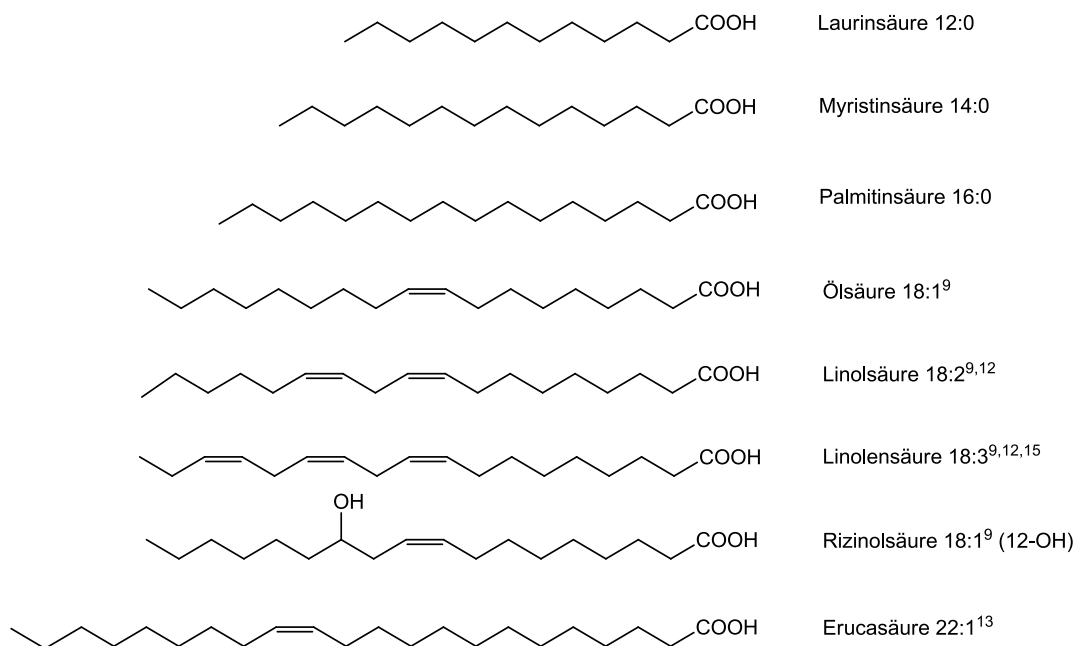


Abb. 3.5: Die wichtigsten Fettsäuren der industriellen Chemie

Gesättigte Fettsäuren, wie die C12-Laurinsäure und die C14-Myristinsäure, die die Hauptkomponenten von Kokos- und Palmkernöl sind, werden zur Herstellung von Tensiden verwendet [12]. Dahingegen werden Pflanzenöle, die größtenteils ungesättigte Fettsäuren enthalten (s. Abb. 3.2 und 3.3), vorrangig zur Produktion von Polymeren (Polyurethan, Polyester, Polyamide), Polymeradditiven, Lacken und Farben sowie Schmierstoffen und -ölen eingesetzt [2]. Zudem dienen Soja-, Palm- und vor allem Rapsöl zur Herstellung von Biodiesel [16].

3.3.2 Autoxidation ungesättigter Fette und Öle

Ungesättigte Fette und Öle zeigen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre nur eine zeitlich begrenzte Stabilität. Dieses Phänomen, das als Autoxidation bezeichnet wird, begegnet uns im alltäglichen Leben z.B. beim Ranzigwerden von Butter [155] und erfolgt umso leichter, je höher der ungesättigte Anteil der Fettsäuren ist [156]. Die Reaktion verläuft autokatalytisch [155], wird aber zusätzlich durch Wärme, Licht, Radikalstarter (z.B. Metallionen) begünstigt und beschleunigt [156]. Der Mechanismus des Fettsäureabbaus durch Autoxidation ist in Abb. 3.6 gezeigt.

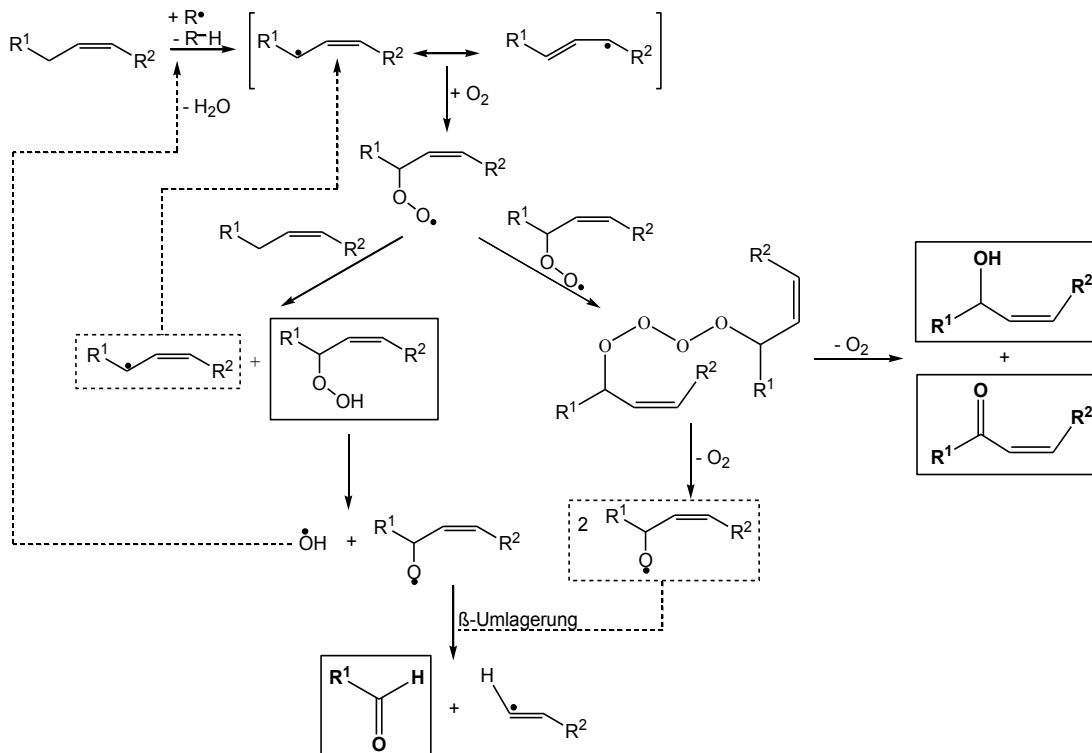


Abb. 3.6: Mechanismus der Autoxidation [155,157-159]

Die Autoxidation ist eine radikalische Kettenreaktion und setzt sich somit aus den Teilschritten Kettenstart, -fortpflanzung und -abbruch zusammen [159]. Generell wird der

Mechanismus der Autoxidation aber in zwei Stufen unterteilt [155] – Bildung und Zersetzung von Hydroperoxiden. In der ersten Stufe erfolgt durch die Einwirkung z.B. eines Radikalstarters eine H-Abstraktion in Allyl-Stellung zur Doppelbindung. Das dabei entstandene Fettsäureradikal ist mesomeriestabilisiert, sodass die Addition des Sauerstoffs unterschiedliche Peroxyradikale zur Folge haben kann [159,160], die an dieser Stelle aber nur erwähnt und nicht im Detail in Abb. 3.6 präsentiert werden. Die H-Abstraktion aus einem zweiten Fettsäuremolekül führt zur Bildung instabiler Hydroperoxide, die leicht homolytisch gespalten werden. Durch eine anschließende β -Spaltung [157] entstehen Aldehyde und neue Radikale, die am weiteren Verlauf der Autoxidation beteiligt sein können. Eine ebenfalls häufig diskutierte Spezies ist das Tetraoxid, das durch die Rekombination zweier Peroxyradikale entsteht und sich unter Sauerstoffentwicklung zum entsprechenden Keton und Alkohol umlagert [158].

Durch die Vielzahl von Reaktionen, wie z.B. radikalische Addition an der Doppelbindung, H-Abstraktion, Umlagerungen, O_2 -Addition, Rekombinationen der Radikale uvm., die während der Autoxidation auftreten und miteinander konkurrieren können, resultieren verschiedene gesättigte und ungesättigte Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren [156]. Des Weiteren ist die Bildung von Oligomeren [161] oder Polymeren [155] möglich. Um die Autoxidation ungesättigter Fette und Öle zu reduzieren, werden Antioxidantien (z.B. Phenole) eingesetzt, die stabile Radikale bilden können und damit zum Kettenabbruch der Radikalreaktion führen [155,156].

3.4 Synthese von Mono- und Dicarbonsäuren

Die Synthese von Mono- und Dicarbonsäuren, insbesondere die der Azelainsäure (AA) und Pelargonsäure (PA), kann durch verschiedene ein- oder mehrstufige Prozesse realisiert werden [18,19]. Zu den bisher bekannten Direktherstellungsverfahren gehören:

- die Ozonolyse von Ölsäure (OA) in Lösungsmitteln wie Pelargonsäure [162,163], Eisessig [164], Methanol [165] oder auch lösungsmittelfrei [166]
- die Spaltung von OA und Rizinolsäure (RA) sowie öl-, rizinol- und vernolsäurehaltiger Pflanzenöle mit stöchiometrischen Reagenzien wie Salpetersäure [167], Chromsäure [168] oder Permanganat [169].
- die katalytische Spaltung von OA, Methyloleat (MO), Linol-, Linolensäure und Rizinusöl unter Einwirkung starker Oxidationsmittel wie Salpetersäure [170,171], Oxone [172,173], Natriumhypochlorit [174,175], Natriumperiodat [175,176] und Peressigsäure [175,177] oder durch den Einsatz „grüner“ Oxidationsmittel wie O_2 und H_2O_2 .

Aufgrund der Vorteile, die die Ozonolyse bietet, wie hohe Selektivitäten und Abwesenheit von umweltschädlichen Abfallprodukten [19], wird bislang nur dieses Verfahren zur kommerziellen Herstellung von Azelainsäure (Produzent: Emery Oleochemicals) genutzt [178]. Doch in Hinblick auf eine nachhaltige, umweltfreundliche und sichere Prozessführung sind sowohl der Einsatz von stöchiometrischen Reagenzien und starken (chemischen) Oxidationsmitteln als auch die Ozonolyse nicht vertretbar. Daher werden nachfolgend bisherige Forschungsarbeiten zur katalytischen Synthese von Mono- und Dicarbonsäuren unter Verwendung „grüner“ Oxidationsmittel wie O_2 und H_2O_2 präsentiert und ihre Vor- und Nachteile aufgezeigt.

3.4.1 Katalytische einstufige Verfahren

3.4.1.1 Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel

Die katalytische Direktspaltung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten mit H_2O_2 bietet im Vergleich zu Prozessen mit starken chemischen Oxidationsmitteln (s. Kap. 3.4) den Vorteil, dass die Synthese bedeutend umweltfreundlicher ist, da lediglich Wasser als zusätzliches Nebenprodukt entsteht [19].

Eine der ersten Forschungsarbeiten zur Spaltung von OA mit H_2O_2 als Oxidationsmittel wurde 1993 von Katsura in einem Patent [179] vorgestellt. Das Katalysatorsystem setzte sich aus Phosphorwolframsäure und Cetylpyridiniumchlorid (Phasentransferkatalysator) zusammen, wobei die katalytisch aktive Spezies in situ gebildet und in späteren Arbeiten als Tetrakis-(oxodiperoxowolfram)-phosphat identifiziert wurde. Die Synthese erfolgte in einem wässrigen Zwei-Phasen-System und lieferte nach einer zwölfstündigen Reaktionszeit Ausbeuten von 84,3 % PA und 91,8 % AA. Weitere Forschungsarbeiten [13,180-184] zur Optimierung der Prozessparameter und zur Weiterentwicklung des Katalysatorsystems folgten.

Erfolgversprechende Ergebnisse wurden 1994 von Johnstone et al. [185] veröffentlicht. Die oxidative Spaltung von OA mit der Katalysatorkombination $MoO_3/RuCl_3$ /Didecyldimethylammoniumbromid in tert-Butanol führte nach 4 h zu Ausbeuten von 100 % AA und 43 % PA bei vollständigem OA-Umsatz. Die entstandenen Nebenprodukte konnten mittels HPLC oder GC nicht identifiziert werden. Als großer Nachteil dieser Methode entpuppte sich der zur Spaltung benötigte 7–8-fache Überschuss an H_2O_2 , da ein Großteil des Oxidationsmittels direkt am Ru-Katalysator zerfallen ist und somit nicht für die Oxidation zur Verfügung stand.

Die oxidative Spaltung von Linol- und Linolensäure wurde 1995 von Srivastava und Kgaphola [186] in einem Patent beschrieben. Durch die Verwendung von Ammoniummetavanadat, Natriumorthovanadat oder Natriummetavanadat als Katalysator und H_2O_2 als Oxidationsmittel erhielten sie eine Gesamtausbeute an AA (und Propansäure als Nebenprodukt) von bis zu 87 %. Überraschenderweise war die Spaltung von OA und Erucasäure

(EA) mit diesen Katalysatoren nicht möglich oder führte nur zu geringen Ausbeuten an Zielprodukten (z.B. 6 % AA und PA).

Ein auf Mo-basierender Peroxokomplex $\text{MoO}(\text{O}_2)[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO}_2)_2](\text{H}_2\text{O})$ zur OA-Spaltung wurde 1998 von Turnwald et al. [180] getestet. Die Autoren konnten nach einer Reaktionszeit von 24 h (bei 90 °C) eine Ausbeute an den gewünschten Produkten AA und Nonanal in Höhe von 82 % erzielen.

Die Ergebnisse zur OA-Spaltung an ungeträgerten und Al_2O_3 - sowie SiO_2 -geträgerten Wolfram-, Tantal-, Molybdän-, Zirkonium-, Niob-, Wolframoxid- und Tantaloxid-Katalysatoren wurden 1999 von Nouredдини und Kanabur [187] präsentiert. Der Katalysator WO_x/SiO_2 lieferte bereits nach 1 h einen Umsatz von 86 %, allerdings waren die Ausbeuten an AA (32 %) und PA (36 %) relativ gering.

Die neusten Ergebnisse zur oxidativen Spaltung von OA und MO mit H_2O_2 als Oxidationsmittel stammen von Behr et al. Die Autoren zeigten 2011 in einem Projektbericht [13] und 2013 in einer Publikation [188], dass auch das System $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{Dipicolinsäure}$ zur Spaltung von OA und MO geeignet ist. Die resultierenden Ausbeuten nach einer Reaktionszeit von 24 h betrugen beim Einsatz von MO als Edukt (99 % Umsatz) 81 % Azelainsäuremonomethylester (AAMME) und 86 % PA. Dahingegen wurden bei der Spaltung von OA (100 % Umsatz) nur 59 % AA und 66 % PA erhalten. Methyltrioxorhenium als Katalysator führt hingegen bei der Umsetzung von MO mit H_2O_2 zu einem Gemisch von 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester und den aldehydischen Spaltprodukten 9-Nonanal und 9-Oxononansäuremethylester [13]. Als Lösungsmittel diente eine Mischung aus tert-Butanol und Wasser (3:1).

3.4.1.2 Verwendung von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel

Eine der ersten Forschungsarbeiten zur aeroben Spaltung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten wurde 1945 präsentiert. Swern et al. [189] untersuchten die oxidative Spaltung von MO mit Cobaltoleat als Katalysator und Luft als Oxidationsmittel bei 65 °C und fanden eine Vielzahl entstandener Produkte. Neben 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester, weiteren dihydroxylierten Verbindungen und Polymeren konnten sie auch geringe Mengen an AA (13 %) und PA (16 %) isolieren und identifizieren.

Katalysatorsysteme basierend auf einer Vanadium(V)-Spezies, wie VO_4^{3-} und V_2O_5 , wurden 1946 in einem Britischen Patent [190] erwähnt. Die katalytische Spaltung von OA mit Luft bei 400–500 °C unter Verwendung dieser Vanadiumkatalysatoren führte allerdings nur zu AA-Ausbeuten von bis zu 32 %.

Über die Anwendung von Cobaltnaphthenat als Katalysator [191] wurde 1955 berichtet. Die aerobe Spaltung von OA bei 85 °C ohne Katalysator führte nach einer Reaktionszeit von 260 h zu AA- und PA-Ausbeuten von 45 % und 32 %. Durch die Verwendung des beschrie-

benen Katalysators konnten nahezu identische Ausbeuten der Zielprodukte bereits nach 72 h verzeichnet werden.

Ein hochselektiver Prozess zur OA-Spaltung, der zu herausragenden Ausbeuten an AA (bis zu 95 %) und PA (bis zu 92 %) führte, beruhte auf der Anwesenheit von Aldehyden (Acetaldehyd, Isobutyraldehyd) als Opferagenzien sowie RuO_2 als Katalysator und wurde erstmals 1982 von Kawamoto und Yoshioka [192] beschrieben. Katalysatoren, die in weiterführenden Forschungsarbeiten und Patenten untersucht wurden, sind $\text{RuCl}_3/(\text{NH}_4)_6\text{H}_3\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ sowie $\text{OsCl}_3/(\text{NH}_4)_6\text{H}_3\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ [193], OsO_4 und K_2OsO_4 [194]. Der Gebrauch von Opferagenzien stellt aber hinsichtlich der Entwicklung einer „grünen“ Syntheseroute keine geeignete Alternative zur Ozonolyse dar, da neben den verwendeten organischen Lösungsmitteln (z.B. Aceton [192], Dichlorethan [194], MeCN und BuCN [193]) auch Koppelprodukte in stöchiometrischen Mengen entstehen.

Yokoyama et al. [195] veröffentlichten 2005 in einem Patent den Einsatz von mit redox-aktiven Metallionen dotierten Zeolithen wie Co-AIPO, Co-MFI und Mn-MFI in der lösungsmittelfreien OA-Spaltung mit Sauerstoff (1 bar). Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 80–90 °C wurden AA- und PA-Ausbeuten von max. 24,9 % und 24,1 % (98–99 % Umsatz) erzielt. Nebenprodukte wie Mono- und Dicarbonsäuren der Kettenlänge C6 bis C10 wurden ebenfalls erhalten, was auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus hindeutet. Katalysatoren, mit denen etwas höhere Selektivitäten realisiert werden konnten, wurden 2009 von Dapurkar et al. [196] vorgestellt. Die Verwendung von Cr-, Mn- und Co-dotierten Molekularsieben (Cr-MCM-41, Cr-AIPO-5, Mn-MFI, Mn-MCM-41, Co-MFI und Co-MCM-41) in der aeroben OA-Spaltung im überkritischen CO_2 führte nach 8 h (98–99 % Umsatz) zu max. 32,4 % AA und 32,2 % PA. Dahingegen lieferte die Spaltung von EA unter identischen Reaktionsbedingungen bereits 50 % Brassylsäure (BA). Darüber hinaus wurde gezeigt, dass der Katalysator Cr-MCM-41 ohne erhebliche Aktivitätseinbußen mehrmals recycelt werden kann.

3.4.2 Katalytische mehrstufige Verfahren

Mehrstufige Prozesse zur Herstellung von Mono- und Dicarbonsäuren sind entlang folgender Syntheserouten (s. Abb. 3.7), denen sich eine oxidative Spaltung anschließt, möglich [19]:

- Dihydroxylierung
- Epoxidierung und Ringöffnung mittels Hydrolyse
- Olefinmetathese mit Ethen

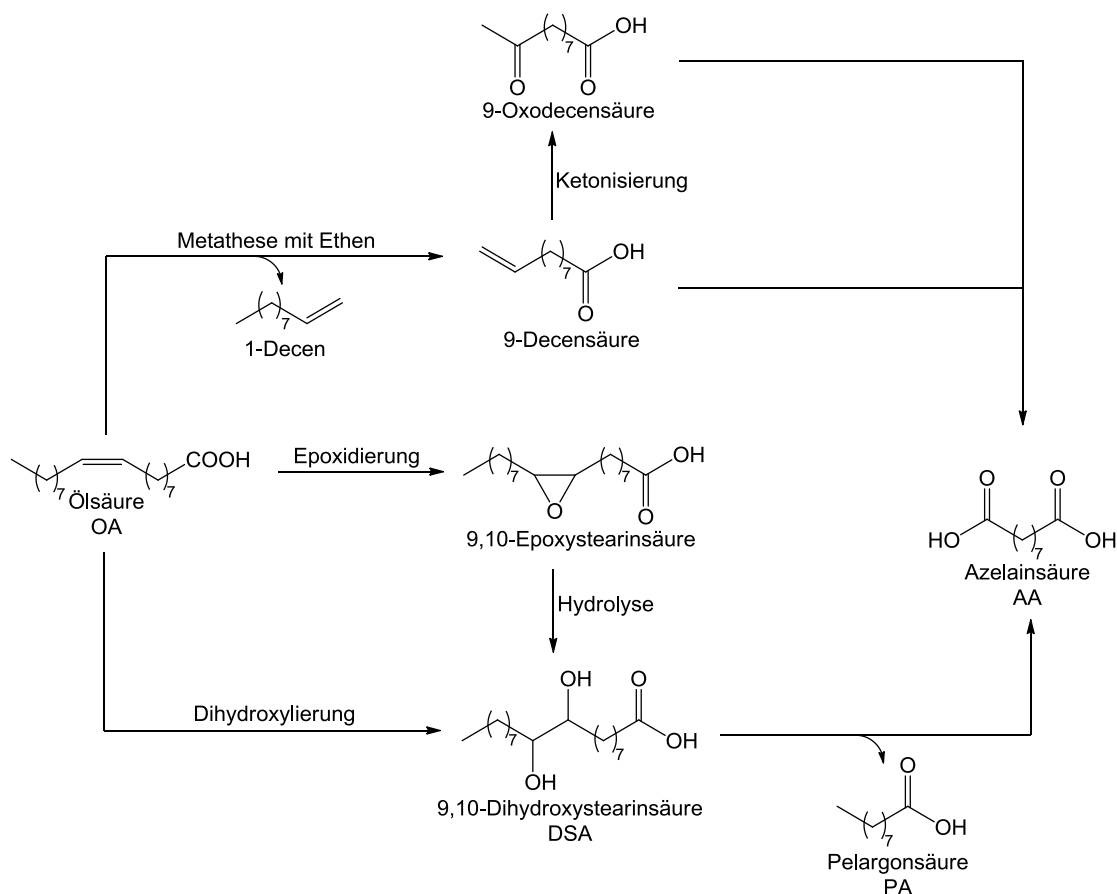


Abb. 3.7: Mehrstufige Syntheserouten zur Herstellung von AA- und PA nach [18,19]

Warwel und Rüschen. Klaas [175] präsentierten erstmals 1997 die katalytische Metathese ungesättigter Fettsäuren und Fettsäurederivate mit Ethen und die anschließende oxidative Spaltung der resultierenden terminal ungesättigten Verbindungen mit $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}_2$. Die MO-Metathese führte zu AAMME-Ausbeuten in Höhe von 62 %. Durch den Einsatz des Erucasäuremethylesters als Substrat erhielten sie eine wesentlich höhere Produktausbeute von bis zu 80 % an Brassylsäuremonomethylester.

Eine weitere Variante zur Synthese von AAMME aus 9-Decensäure, die ebenfalls von Warwel und Rüschen. Klaas [175] publiziert wurde, setzt sich aus den Teilschritten i) Ketonisierung mit $\text{PdSO}_4/\text{Heteropolysäuren}/\text{O}_2$ sowie ii) Spaltung des 9-Oxodecensäuremethylesters mit $\text{Mn}^{2+}/\text{O}_2$ zusammen und entspricht ausgehend vom MO einer dreistufigen Syntheseroute. Die Autoren beschrieben diesen Reaktionsweg als durchaus selektiv, konnten aber lediglich AAMME-Ausbeuten von 60 % verzeichnen, da auch Suberinsäuremonomethylester als C8-Nebenprodukt (30 % Ausbeute) gebildet wurde.

Oakley et al. [197] entwickelten 1999 eine interessante zweistufige Eintopf-Prozedur für die Spaltung von OA, MO bzw. EA. Deren Reaktion mit einer Peroxowolframat Spezies (durch Kombination aus H_2WO_4 und H_2O_2) führte zu dihydroxylierten Zwischenprodukten, die im direkten Anschluss durch den Zusatz eines Cobalt-Katalysators ($\text{Co}(\text{acac})_3/\text{N-Hydroxy-}$

phthalimid) aerob gespalten werden konnten. Die Spaltung von MO und OA lieferten allerdings nur Ausbeuten von max. 20 % PA und 19 % AA. Bessere Ergebnisse (jeweils 56 % AA, PA und BA) konnten durch den Einsatz eines Gemisches aus EA und OA (1:1) erzielt werden. Weiterführende Arbeiten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und zur Beschreibung der aktiven Katalysatorspezies wurden von Santacesaria et al. [198,199] in den darauffolgenden Jahren durchgeführt.

Neben der Entwicklung neuer Syntheseverfahren war auch die Optimierung der einzelnen Teilschritte bislang bestehender Mehrstufenverfahren von besonderem Interesse. Die oxidative Spaltung von DSA und des entsprechenden Ölsäuremethylesters (DSME), die durch Dihydroxylierung von OA oder MO mit Re- [200,201], Ru- [13], Mo- und W- [175] Katalysatoren und H_2O_2 zugänglich sind, waren schon Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Die Kombination aus $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}_2$ in der DSME-Spaltung wurde 1997 von Warwel und Rüschen. Klaas untersucht und lieferte AAMME-Ausbeuten von 78 % [175].

Fujitani et al. [202] berichteten 2009 über den erfolgreichen Einsatz von Co-, Mn-, und Co-Mn-Br-Katalysatoren in der aeroben DSA-Spaltung, durch die hohe Ausbeuten von AA (max. 89 %) und PA (max. 85 %) realisiert wurden.

Die DSME-Spaltung mit H_2O_2 und der Katalysatorkombination MTO/HBr/ MgSO_4 in MeCN wurde 2011 von Behr et al. [13] erforscht. Nach einer siebenstündigen Reaktionszeit konnten sie allerdings nur geringe Ausbeuten von AAMME und PA in Höhe von 21 % und 22 % erzielen. Bessere Ergebnisse wurden beim Einsatz diverser Ru-Katalysatoren, wie RuCl_3 oder $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{Dipicolinsäure}$, in tert-BuOH oder einem Gemisch aus tert-BuOH und Wasser gefunden. Die max. Ausbeuten an den gewünschten Produkten AAMME und PA betrugen 79 % und 77 %. Auch die Testung Fe-haltiger Katalysatoren wurde von Behr et al. untersucht. Neben hohen Katalysatormengen, die zur Diolspaltung benötigt wurden, ergab der Einsatz von FeCl_3 als Katalysator auch unbefriedigende Ausbeuten von 25 % an AAMME und PA. Des Weiteren berichteten die Autoren 2012 [203] von der DSME-Spaltung mit synthetischer Luft in Essigsäure bei 100 °C in Anwesenheit des Co-Katalysatorsystems $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{N-Hydroxyphthalimid}$. Bei vollständigem Eduktumsatz wurden PA- und AAMME-Ausbeuten in Höhe von 65 % und 67 % nach einer sechsstündigen Reaktionszeit erzielt.

Mit den vorgestellten ein- und mehrstufigen Verfahren können bereits bemerkenswerte Ausbeuten von Mono- und Dicarbonsäuren sowie ihrer Methylester erzielt werden. Bislang repräsentiert aber keine dieser Methoden eine ernstzunehmende und „grüne“ Alternative zur Ozonolyse. Gravierende Nachteile stellen vor allem der Gebrauch organischer Lösungsmittel, die benötigten Mengen und die hohen Kosten von H_2O_2 , die langen Reaktionszeiten, unökonomische Trenn- und Reinigungsschritte bei Mehrstufenverfahren und die größtenteils problematische Abtrennung sowie Rezyklierbarkeit der verwendeten Katalysatoren dar. Die

wünschenswerte oxidative Spaltung mit molekularem Sauerstoff oder Luft weist bislang zu geringe Selektivitäten bezüglich AA und PA auf, da die radikalische Autoxidation als Konkurrenzreaktion größtenteils zum Abbau der entstandenen Produkte führt [19].

4. Experimenteller Teil

4.1 Herstellung von Ausgangsverbindungen

4.1.1 Herstellung von Ölsäuremethylester [204]

Der zur Herstellung des 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylesters benötigte Ölsäuremethylester wurde mittels baseninduzierter Umesterung synthetisiert. Zu einer Mischung aus 800,0 g (0,91 mol) hochölsäurereichem Sonnenblumenöl in 248 mL THF wurde eine Lösung aus 8,0 g (0,20 mol) NaOH in 220 mL Methanol unter Rühren getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 h gerührt und das Lösungsmittel bei 80 °C am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Waschen mit eiskaltem Methanol. Glycerin als Hauptverunreinigung wurde während dieser Prozedur ausgefroren und konnte durch Filtration entfernt werden.

4.1.2 Eduktsynthesen

Die Edukte 9,10-Dihydroxystearinsäure (erythro- und threo-Form), 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester, 13,14-Dihydroxybehensäure, 9(10)-Hydroxy-10(9)-oxostearinsäure und 9,10-Dioxostearinsäure wurden nach unterschiedlichen Methoden synthetisiert, die im Folgenden vorgestellt werden. Die Identifizierung und Bestimmung der Reinheit erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Schmelzpunktbestimmung, GC/MS und MS-ESI. Die NMR- Spektren aller Edukte und die MS-ESI-Spektren der 9(10)-Hydroxy-10(9)-oxostearinsäure und 9,10-Dioxostearinsäure sind im Anhang (S. D–J) zu finden.

4.1.2.1 Herstellung von threo-9,10-Dihydroxystearinsäure [200]

Die Herstellung der threo-Dihydroxystearinsäure setzte sich aus den Teilschritten A) Herstellung der Oxidationslösung und B) Dihydroxylierung der Ölsäure zusammen.

A) Herstellung der Oxidationslösung

Die Reaktion wurde in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler durchgeführt. Zu einer Lösung aus 250 mL tert-Butanol und 105 mL einer 30 %igen H_2O_2 -Lösung wurden portionsweise 69,9 g wasserfreies Magnesiumsulfat gegeben. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde mit Hilfe eines Eisbades bei ca. 30 °C konstant gehalten. Nach 4 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch über einer G4-Fritte filtriert.

B) Dihydroxylierung von Ölsäure

Zur Dihydroxylierung wurden 0,71 g (2,79 mmol) Methyltrioxorhenium in 210 mL der zuvor synthetisierten Oxidationslösung gelöst und mit 99,0 g (315,44 mmol) Ölsäure (90 %) ver-

setzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde in der ersten Stunde mit Hilfe eines Eisbades auf 40 °C gehalten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für ca. 48 h bei 40 °C gerührt. Das Ende der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige H₂O₂ durch Natriumbisulfit zerstört, tert-Butanol am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit 500 mL n-Hexan verdünnt und das Reaktionsgemisch über Nacht in den Kühlschrank (~5 °C) gestellt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit Petrolether (Fraktion 40–60 °C) gewaschen und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Essigester/Hexan 1:1). Nach Abtrennung aller Verunreinigungen mit dem genannten Laufmittel wurde das gewünschte Produkt mit Methanol von der Säule eluiert.

Schmp.: 94 °C; MS-ESI: m/z 315,25 [M-H]⁻; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 0,84 (t, J = 6,9 Hz, CH₃, 3H), 1,10–1,56 (m, CH₂, 26H), 2,17 (t, J = 7,3 Hz, CH₂, 2H), 3,09–3,25 (m, CH, 2H), 4,12 (br s, OH, 2H), 11,94 (br s, COOH, 1H) ppm; ¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 14,0 (CH₃), 22,1 (CH₂), 24,5 (CH₂), 25,7 (2xCH₂), 28,6 (CH₂), 28,8 (CH₂), 28,9 (CH₂), 29,1 (CH₂), 29,2 (CH₂), 29,3 (CH₂), 31,4 (CH₂), 32,3 (2xCH₂), 33,7 (CH₂), 73,1 (2xCH), 174,5 (COOH) ppm; C₁₈H₃₆O₄ (316,48): theoretisch: C 68,31 %, H 11,47 %; gefunden: C 68,37 %, H 11,49 %.

4.1.2.2 Herstellung von 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester [200]

Die Herstellung erfolgte nach der in Kapitel 4.1.2.1 beschriebenen Prozedur. Als Edukt wurden 110,0 g (299,55 mmol) Ölsäuremethylester (90 %) eingesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h auf 50 °C erhitzt.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 0,84 (t, J = 6,9 Hz, CH₃, 3H), 1,10–1,63 (m, CH₂, 26H), 2,26 (t, J = 7,4 Hz, CH₂, 2H), 3,10–3,24 (m, CH, 2H), 3,56 (s, CH₃, 3H), 4,11 (br s, OH, 2H) ppm; ¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 13,9 (CH₃), 22,1 (2xCH₂), 24,4 (CH₂), 25,6 (2xCH₂), 28,5 (CH₂), 28,7 (2xCH₂), 29,1 (2xCH₂), 29,3 (CH₂), 31,3 (CH₂), 32,3 (CH₂), 33,3 (CH₂), 51,1 (OCH₃), 73,1 (2xCH), 173,2 (COOH) ppm.

4.1.2.3 Herstellung von 13,14-Dihydroxybehensäure [200]

Die Synthese erfolgte nach der in Kapitel 4.1.2.1 beschriebenen Methode. Hierbei wurden 56,0 g (148,86 mmol) technische Erucasäure (90 %) als Edukt verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 60 °C gerührt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus einem Hexan/tert-Butylmethylether-Gemisch.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0,84 (t, J = 7,0 Hz, CH_3 , 3H), 1,06–1,57 (m, CH_2 , 34H), 2,16 (t, J = 7,4 Hz, CH_2 , 2H), 3,07–3,26 (m, CH, 2H), 5,19 (br s, OH, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 13,9 (CH_3), 22,1 ($2\times\text{CH}_2$), 24,5 (CH_2), 25,6 (CH_2), 28,5 (CH_2), 28,7 ($3\times\text{CH}_2$), 28,9 ($3\times\text{CH}_2$), 29,0 ($3\times\text{CH}_2$), 29,2 (CH_2), 31,3 (CH_2), 32,3 (CH_2), 33,7 (CH_2), 73,1 ($2\times\text{CH}$), 174,4 (COOH) ppm.

4.1.2.4 Herstellung von erythro-9,10-Dihydroxystearinsäure [205]

Um gezielt die erythro-Form der Dihydroxystearinsäure herzustellen, wurden 1 g (3,54 mmol) Ölsäure und 1 g (25,00 mmol) NaOH in 100 ml deionisiertem Wasser unter Erwärmen ($\sim 40^\circ\text{C}$) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 800 mL gekühltem ($\sim 4^\circ\text{C}$) Wasser verdünnt, mit einer Lösung aus 80 mL einer 1 Gew.-%igen KMnO_4 -Lösung versetzt und 5 min kräftig ($1000\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Natriumbisulfit-Lösung entfärbt und mit 30 mL konz. HCl versetzt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert, getrocknet und mehrmals mit Petrolether (Fraktion $40\text{--}60^\circ\text{C}$) gewaschen. Das weiße Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie mit Essigester/Hexan 1:1 als Laufmittel gereinigt.

Schmp.: $125\text{--}128^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0,85 (t, J = 6,9 Hz, CH_3 , 3H), 1,09–1,57 (m, CH_2 , 26H), 2,16 (t, J = 7,3 Hz, CH_2 , 2H), 2,92–3,18 (m, CH, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 14,0 (CH_3), 22,1 ($2\times\text{CH}_2$), 24,6 (CH_2), 25,4 (CH_2), 25,5 (CH_2), 28,6 (CH_2), 28,7 (CH_2), 2,9 (CH_2), 29,1 (CH_2), 29,2 (CH_2), 29,3 (CH_2), 31,3 (CH_2), 32,6 (CH_2), 33,7 (CH_2), 73,8 ($2\times\text{CH}$), 174,6 (COOH) ppm; $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (316,48): theoretisch: C 68,31 %, H 11,47 %; gefunden: C 68,35 %, H 11,23 %.

4.1.2.5 Herstellung von 9(10)-Hydroxy-10(9)-oxostearinsäure [206]

Zur Herstellung des Hydroxyketons wurden 5,64 g (0,02 mol) Ölsäure in einem Becherglas, ausgestattet mit pH-Elektrode, Thermometer und Rührer, in einer Lösung aus 131,0 g (0,02 mol) KOH (86 %ig) in 60 mL Wasser gelöst. Nachdem die Lösung mit Hilfe eines Eisbades auf 10°C abgekühlt war, wurde eine Lösung aus 4,2 g (26,60 mmol) KMnO_4 in 200 mL deionisiertem Wasser möglichst schnell zugegeben. Die Temperatur sollte dabei $10\text{--}15^\circ\text{C}$ nicht überschreiten. Der pH-Wert wurde während der gesamten Zugabe mit einer 1,5 N H_2SO_4 -Lösung bei pH 9–9,5 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 15 min gerührt. Anschließend wurde eine gesättigte Natriumbisulfitlösung bis zur Entfärbung des Gemisches zugegeben und der pH-Wert mit einer 6N HCl-Lösung auf pH 1–2 eingestellt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit deionisiertem Wasser gewaschen und 16 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet. Die

Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie mit Hexan/Essigester 1:1 als Laufmittel.

Schmp.: 42–44 °C; MS-ESI: m/z 313,24 $[M-H]^-$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,88 (t, J = 7,0 Hz, CH_3 , 3H), 1,19–1,89 (m, CH_2 , 24H), 2,34 (t, J = 7,5 Hz, CH_2 , 2H), 2,40–2,53 (m, CH_2 , 2H), 4,41–4,23 (m, CH, 1H) ppm; ^{13}C -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 13,9 (CH_3), 22,1 ($2 \times CH_2$), 22,8 ($2 \times CH_2$), 24,5 ($2 \times CH_2$), 24,7 (CH_2), 28,5 ($2 \times CH_2$), 28,6 ($2 \times CH_2$), 28,7 (CH_2), 28,8 (CH_2), 28,9 ($3 \times CH_2$), 31,3 (CH_2), 33,1 (CH_2), 33,7 (CH_2), 36,9 (CH_2), 76,1 (CH), 174,4 (COOH), 213,8 (C=O) ppm; $C_{18}H_{34}O_4$ (314,46): theoretisch: C 68,75 %, H 10,90 %; gefunden: C 68,65 %, H 11,09 %.

4.1.2.6 Herstellung von 9,10-Dioxostearinsäure [207]

Zur Herstellung des Diketons wurden 6,4 g (0,02 mol) 9,10-Dihydroxystearinsäure, 14,4 g (0,08 mol) N-Bromsuccinimid in 250 ml Essigester und 200 ml deionisiertem Wasser unter Ar-Atmosphäre für 15 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das entstandene Brom durch Destillation bei 80 °C entfernt. Das Volumen des Reaktionsgemisches wurde dabei durch die kontinuierliche Zugabe von Essigester konstant gehalten. Die organische Phase wurde fünfmal mit je 200 mL deionisiertem Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mit 100 mL heißem Methanol versetzt und auf 0 °C mit Hilfe eines Eisbades abgekühlt. Das ausgefallene gelbe Rohprodukt wurde nach Abfiltrieren säulenchromatographisch mit Hexan/Essigester 1:1 als Laufmittel gereinigt.

Schmp.: 82–84 °C; MS-ESI: m/z 311,23 $[M-H]^-$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,87 (t, J = 7,0 Hz, CH_3 , 3H), 1,16–1,44 (m, CH_2 , 16H), 1,48–1,73 (m, CH_2 , 6H), 2,34 (t, J = 7,7 Hz, CH_2 , 2H), 2,72 (t, J = 7,3 Hz, CH_2 , 4H) ppm; ^{13}C -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 14,1 (CH_3), 22,6 (CH_2), 22,9 (CH_2), 23,0 (CH_2), 24,5 (CH_2), 28,8 (CH_2), 28,9 ($2 \times CH_2$), 29,1 ($2 \times CH_2$), 29,3 (CH_2), 31,8 (CH_2), 34,0 (CH_2), 36,0 (CH_2), 36,1 (CH_2), 180,0 (COOH), 200,0 (C=O), 200,1 (C=O) ppm; $C_{18}H_{32}O_4$ (312,44): theoretisch: C 69,19 %, H 10,32 %; gefunden: C 69,27 %, H 10,33 %.

4.1.3 Synthese der Tetrachlorogoldsäure $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ [208]

Zur Herstellung der Tetrachlorogoldsäure wurden 6,37 g (32,34 mmol) Golddraht in kleine Stücke geschnitten und in 60 mL Königswasser unter Erwärmen auf 50 °C gelöst (~4 h). Anschließend wurde die gelbe Lösung auf 80 °C erhitzt und eingengt und schrittweise durch konz. HCl verdünnt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die Entwicklung nitroser Gase nicht mehr zu beobachten war. Danach wurde die Lösung aufkonzentriert, heiß in eine

Petrischale überführt und 24 h im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Um die Restfeuchte zu entfernen, wurden die gelben Kristalle zusätzlich im Exsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet.

4.2 Herstellung geträgerter Goldkatalysatoren

Die in dieser Arbeit verwendeten geträgerten Goldkatalysatoren wurden durch Imprägnierung bis zur eintretenden Feuchte (IW) (Au/CeO_2) und Auffällung (DP) mit Natriumhydroxid ($\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ -1, $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ -2, $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ -3, Au/TiO_2), Harnstoff (Au/Mg(OH)_2) oder Natriumcarbonat (Au/ZrO_2 , $\text{Au/Fe}_3\text{O}_2$) hergestellt. Detaillierte Herstellungsverfahren dieser Katalysatoren sowie die entsprechenden Charakterisierungen sind in Lit. [20] zu finden.

Das Katalysatorsystem $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ -4 wurde nach einer veränderten DP_{NaOH} -Methode hergestellt, die nachfolgend erläutert wird.

Zur Herstellung von 20 g des $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (theoretische Beladung: 2 Gew.%) wurden zunächst 20 g Al_2O_3 in 200 mL deionisiertem Wasser dispergiert. Die Suspension wurde auf 70 °C erhitzt und der pH-Wert mit einer 0,1 M NaOH-Lösung auf pH 7 eingestellt. Zu dieser Suspension wurde langsam und unter ständigem Rühren eine Lösung aus 0,8 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL deionisiertem Wasser getropft. Der pH-Wert wurde während der gesamten Auffällung durch die schrittweise Zugabe einer 0,1 M NaOH-Lösung bei pH 7 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe der Goldsäure-Lösung wurde die Suspension 1 h gerührt und auf 35 °C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus 3,7 g $\text{MgHC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL deionisiertem Wasser, die zuvor auf pH 7 eingestellt wurde, zu der Suspension gegeben und diese für 1 h altern gelassen. Nach Zentrifugieren und dreimaligem Waschen mit jeweils 200 mL deionisiertem Wasser wurde der Rückstand im Trockenschrank über Nacht bei 50 °C getrocknet. Der Precursor wurde unter synthetischer Luft für 3 h bei 250 °C kalziniert. Die Heizrate betrug dabei $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.3 Herstellung von Goldkolloiden [45]

Zur Herstellung der Goldkolloidlösung wurden 1 mL einer 1 Gew.%igen HAuCl_4 -Lösung und 1 mL einer 25 mM K_2CO_3 -Lösung in 80 mL deionisiertes Wasser gegeben und auf 60 °C erwärmt. Diese Lösung wurde mit 1 mL einer Lösung aus 1 Gew.% Gerbsäure und 1 Gew.% Natriumcitrat, die ebenfalls auf 60 °C temperiert wurde, versetzt, für 1 min weiter gerührt und anschließend auf 100 mL mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

4.4 Versuchsdurchführung

4.4.1 Variation der Reaktionsparameter

Die Versuche zur Variation der Reaktionsparameter wurden in 100 mL Parr-Autoklaven, ausgestattet mit Heizung, Rührer, Manometer, Thermoelement, Glaseinsatz sowie einer Probenentnahmestelle, durchgeführt. Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

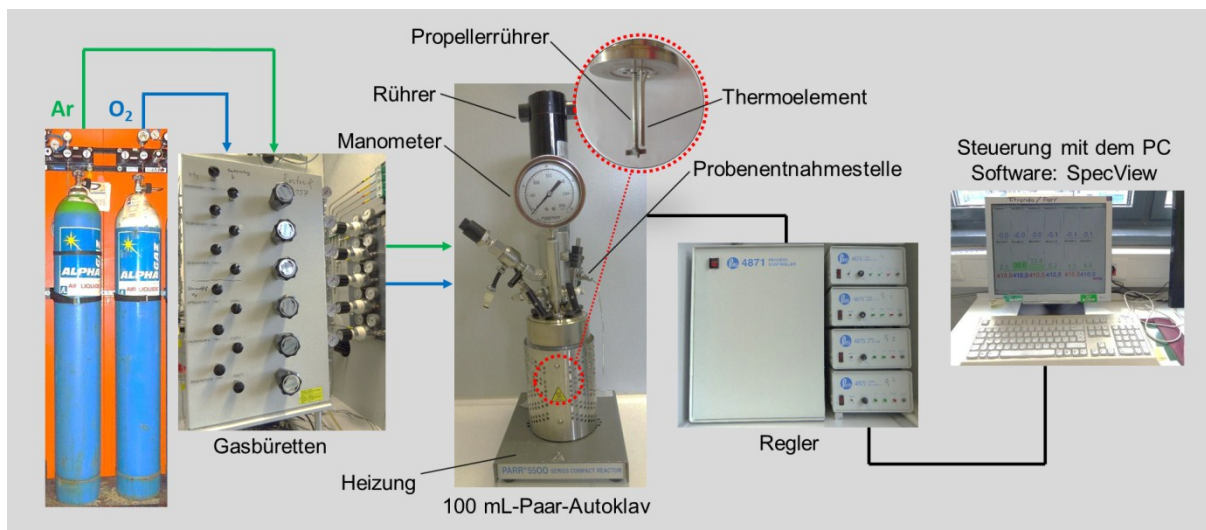


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Anlage zur Variation der Reaktionsparameter

Die Einstellung und Kontrolle der Rührerdrehzahl und der Temperatur erfolgte direkt am PC mit dem Programm SpecView.

In einem typischen Versuch wurden 316,5 mg (1,0 mmol) threo-9,10-Dihydroxystearinsäure und 51,2 mg (0,0020 mmol Au) des Goldkatalysators Au/Al₂O₃-4 (1. Charge, 0,76 Gew.% Au) eingewogen und mit 20 mL einer 0,25 M NaOH-Lösung (5 mmol NaOH) versetzt. Anschließend wurde der Reaktor verschlossen und dreimal mit jeweils 2 bar Argon gespült. Nach dem letzten Spülgang wurde der Reaktor mit 2 bar Argon befüllt, die Rührerdrehzahl auf 200 U·min⁻¹ und die Temperatur auf 80 °C gestellt. Nach erfolgter Temperatureinstellung wurde der Reaktor dreimal mit 2 bar Sauerstoff gespült und mit 5 bar Sauerstoff befüllt. Die Erhöhung der Rührerdrehzahl auf 1500 U·min⁻¹ markierte den Reaktionsstart. Nach einer Reaktionszeit von 260 min wurde das Rühren beendet, der Reaktor dreimal mit Argon gespült und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz filtriert und der Rückstand mehrmals mit einer 0,1 M NaOH-Lösung und deionisiertem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit einer verdünnten HCl-Lösung angesäuert und fünfmal mit jeweils 15 mL MTBE in einem Scheidetrichter extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und in einem Maßkolben auf 100 mL mit MTBE

aufgefüllt. Die Analyse des Reaktionsansatzes, d.h. die Bestimmung der Edukt- und Produktkonzentrationen, erfolgte mittels GC/MS (s. Kapitel 4.5.1.6)

Ein Zusammenstellung der ausgeführten Versuche zur Variation der Reaktionsbedingungen und die dazugehörigen Standardreaktionsbedingungen sind in Tab. 4.1 zu finden.

Tab. 4.1: Zusammenstellung der Versuche zur Variation der Reaktionsparameter

variierte Parameter	Edukt ^[a]		Katalysator		Reaktionsbedingungen			
		n [mmol]	Bezeichnung	n _{Au} [mmol]	n _{NaOH} [mmol]	T [°C]	p _{O₂} [bar]	t [min]
<i>Katalysator</i>	DSME	2,0	Au/CeO₂	0,0040	8,0	80	5	540
	DSME	2,0	Au/Al₂O₃-1	0,0040	8,0	80	5	540
	DSME	2,0	Au/Mg(OH)₂	0,0040	8,0	80	5	540
	DSME	2,0	Au/Fe₂O₃	0,0040	8,0	80	5	540
	DSME	2,0	Au/ZrO₂	0,0040	8,0	80	5	540
	DSME	2,0	Au/TiO₂	0,0040	8,0	80	5	540
<i>Temperatur</i>	DSME	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	60	5	260
	DSME	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	70	5	260
	DSME	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	80	5	260
	DSME	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	100	5	260
<i>Oxidations- mittel</i>	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	70	5	540
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	70	5^[b]	540
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	70	25^[b]	540
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	5,0	80	— ^[c]	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	5,0	80	5	260
<i>Zeit</i>	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	80	5	15
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	80	5	30
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	80	5	45
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	80	5	60
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	80	5	120
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	80	5	240
<i>Goldgehalt</i>	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	70	5	540
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -2	0,0041	5,0	70	5	540
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -3	0,0101	5,0	70	5	540

Fortsetzung Tab. 4.1

variierte Parameter	Edukt ^[a]		Katalysator		Reaktionsbedingungen			
		n [mmol]	Bezeichnung	n _{Au} [mmol]	n _{NaOH} [mmol]	T [°C]	p _{O₂} [bar]	t [min]
<i>NaOH-Menge</i>	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	0	80	5	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	2,0	80	5	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[c]	0,0020	4,0	80	5	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	5,0	80	5	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	6,0	80	5	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	8,0	80	5	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	10,0	80	5	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	20,0	80	5	260
<i>Blindversuch</i>	DSA	1,0	—	—	5,0	80	5	260
	DSA	1,0	Al ₂ O ₃ ^[e]	0	5,0	80	5	260
<i>Edukte</i>	DBA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	5,0	80	5	260
	DSME	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -1	0,0020	5,0	80	5	260
	DSA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[d]	0,0020	5,0	80	5	260

^[a]: DSME: 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester, DSA: threo-9,10-Dihydroxystearinsäure, DBA: 13,14-Dihydroxybehensäure ^[b]: synthetische Luft als Oxidationsmittel, ^[c]: H₂O₂ als Oxidationsmittel, ^[d]: von dem Katalysator wurden vier Chargen synthetisiert, für diese Versuche wurde die 1. Charge (0,76 Gew.% Au) verwendet, ^[e]: 58,0 mg Al₂O₃

Der Versuch mit H₂O₂ als Oxidationsmittel (Tab. 4.1, Fußnote [c]) wurde in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Thermometer, pH-Elektrode, Rückflusskühler und Rührer, in einem kontinuierlichen Argon-Strom durchgeführt. Um Luftsauerstoff in der Versuchsanlage ausschließen zu können, wurde die NaOH-Lösung vor der Verwendung im Argon-Strom unter Rückfluss (110 °C) für 1 h gerührt. Für den Versuch wurden 316,5 mg (1,0 mmol) threo-DSA und 51,2 mg (0,002 mmol Au) des Katalysators Au/Al₂O₃-4 (1. Charge, 0,76 Gew.% Au) eingewogen und mit 20 mL einer 0,25 M NaOH-Lösung versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt. Nach erfolgter Temperatureinstellung wurden 35 µL einer 50 %igen H₂O₂-Lösung zugegeben (Reaktionsstart). Die Zugabe der H₂O₂-Lösung erfolgte im Abstand von 30 min in den ersten 3,5 h. Die Gesamtmenge an H₂O₂-Lösung betrug 280 µL (4,9 mmol) und die Reaktionszeit 260 min. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie oben bei dem Versuch mit Sauerstoff als Oxidationsmittel beschrieben.

4.4.2 Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus

4.4.2.1 Stabilitätsüberprüfung der Produkte

Zur Überprüfung der Stabilität der Produkte unter den Standardreaktionsbedingungen (Tab. 4.2) wurden vier Versuche in 100 mL Parr-Autoklaven (s. Abb. 4.1) durchgeführt. Die exakte Versuchsdurchführung erfolgte analog zu der in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Umsetzung von 9,10-Dihydroxystearinsäure.

Tab. 4.2: Reaktionsbedingungen der Versuche zur Überprüfung der Produktstabilitäten

Verwendete Substrate ^[a]	Katalysator		Reaktionsbedingungen				
	n [mmol]	Bezeichnung	n _{Au} [mmol]	n _{NaOH} [mmol]	T [° C]	p _{O₂} [bar]	t [min]
AA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[b]	0,0020	5,0	80	5	260
PA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[b]	0,0020	5,0	80	5	260
CA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[b]	0,0020	5,0	80	5	260
SA	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[b]	0,0020	5,0	80	5	260

^[a]: AA: Azelainsäure, PA: Pelargonsäure, CA: Caprylsäure, SA: Suberinsäure, ^[b]: verwendet wurde die 1. Charge des Katalysators Au/Al₂O₃-4 (0,76 Gew.% Au)

4.4.2.2 Isotopenmarkierung mit ¹⁸O₂ als Oxidationsmittel

Die Versuchsvorbereitungen der Markierungsversuche mit ¹⁸O₂ als Oxidationsmittel erfolgten in der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre. Der eigentliche Versuch wurde in der in Abb. 4.1 gezeigten Apparatur durchgeführt. Für die Untersuchung wurden 633,0 mg (2,0 mmol) threo-DNA und 128,4 mg (0,004 mmol Au) Au/Al₂O₃-4 (3. Charge, 0,61 Gew.% Au) in 40 mL einer 0,25 M NaOH-Lösung gelöst. Um die Anwesenheit von Luftsauerstoff in der verwendeten 0,25 M NaOH-Lösung ausschließen zu können, wurde die Lösung im Argon-Strom unter Rückfluss 1 h gekocht, unter Argon abgekühlt und in die Glovebox überführt. Nach erfolgter Versuchsvorbereitung wurde der Autoklav verschlossen und aus der Glovebox ausgeschleust. Die ¹⁸O₂-Gasleitung, die zum Reaktor führte, wurde mehrmals mit Argon gespült, bevor sie an den Autoklavenkopf montiert wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren (200 U·min⁻¹) auf 80 °C temperiert. Nach Einstellung der gewünschten Temperatur wurde der Reaktor mit 0,5 bar ¹⁸O₂ befüllt und die Rührerdrehzahl auf 1500 U·min⁻¹ gestellt (Reaktionsstart). Um die zeitliche Entwicklung der Isotopenmuster verfolgen zu können, wurden Proben nach 1 h, 2 h, 4 h, 6 h und 24 h genommen. Dazu wurde der Rührer ausgestellt und nach einer Wartezeit von 1 min 1 mL der Reaktionslösung an der eingebauten Probeentnahmestelle entnommen. Der Druck von 0,5 bar ¹⁸O₂ im Reaktor

wurde während der gesamten Reaktionszeit konstant gehalten. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte analog Kapitel 4.4.1, allerdings wurden die Proben nach dem Ansäuern dreimal mit jeweils 3 mL MTBE extrahiert. Die getrocknete MTBE-Phase wurde auf 10 mL aufgefüllt. Die Proben wurden mittels GC/MS und MS-ESI analysiert (s. Kapitel 4.5.1.4 und 4.5.1.6).

4.4.2.3 Isotopenmarkierung in einer Na^{18}OH -Lösung

Der schematische Aufbau der Versuchsanlage zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Isotopenmuster in einer 0,25 M Na^{18}OH -Lösung ist in Abb. 4.2 gezeigt.

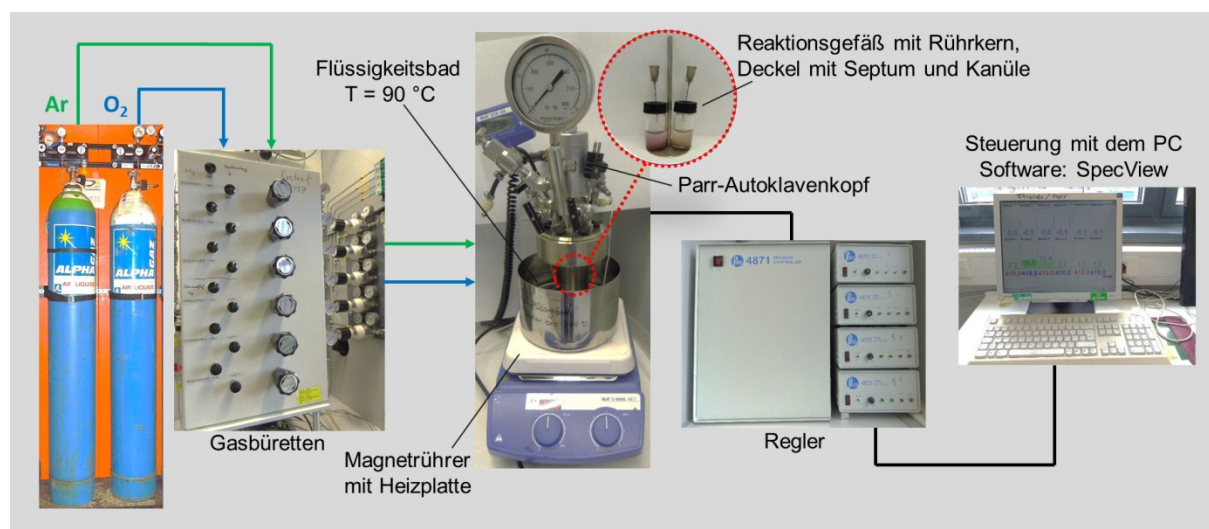


Abb. 4.2 Versuchsaufbau zur Isotopenmarkierung in einer Na^{18}OH -Lösung

Dazu wurden 32,0 mg (0,10 mmol) threo-DSA und 12,6 mg (0,0004 mmol Au) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -4 (3. Charge, 0,61 Gew.% Au) in einem 5 mL-Glasfläschchen eingewogen und mit 2 mL einer 0,25 M Na^{18}OH -Lösung versetzt. Das Glasfläschchen, ausgestattet mit Rührkern und Deckel mit Septum sowie Kanüle, wurde mit Hilfe eines Einsatzes in den Autoklaventopf überführt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog Kapitel 4.4.1. Das Rühren des Reaktionsgemisches und die Einstellung der Temperatur ($\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$) erfolgte mit Hilfe eines Magnetrührers mit integrierter Heizplatte. Die Temperatur des verwendeten Glycerinbades betrug $90\text{ }^\circ\text{C}$. Um die zeitliche Entwicklung der Isotopenmuster zu untersuchen, wurden Versuche mit einer Reaktionsdauer von 2 h, 4 h, 5 h und 6 h durchgeführt. Die weitere Aufarbeitung der Reaktionsansätze wurde bereits in Kapitel 4.4.2.2 vorgestellt.

4.4.2.4 OH-Gruppenaustausch

Zur Untersuchung des OH-Gruppenaustausches wurden jeweils 18,9 mg (0,1 mmol) Azelainsäure und 31,5 mg (0,1 mmol) threo-9,10-Dihydroxystearinsäure in 2 mL einer 0,25 M $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung gelöst und in zwei 5 mL-Glasfläschchen überführt. Die Versuche wurden in der in Abb. 4.2 dargestellten Apparatur durchgeführt. Nachdem die Reaktions-

temperatur (80 °C) eingestellt war, wurde der Reaktor mit 5 bar Argon befüllt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 260 min. Die Aufarbeitung der beiden Proben erfolgte analog der in Kapitel 4.4.2.2 beschriebenen Vorschrift.

4.4.2.5 Einsatz von 9(10)-Hydroxy-10(9)-oxo- und 9,10-Dioxostearinsäure als Edukte

Der Versuchsaufbau und die Durchführung wurden bereits in Abb. 4.2 gezeigt bzw. in Kapitel 4.4.2.3 beschrieben. Für diese Versuche wurden jeweils 32,0 mg (0,1 mmol) Hydroxyketon und Diketon sowie 5,8 mg (0,0002 mmol Au) Au/Al₂O₃-4 (2. Charge, 0,67 Gew.% Au) in 5 mL-Glasfläschchen eingewogen. Als Lösungsmittel wurden 2 mL einer 0,25 M NaOH-Lösung verwendet. Die Reaktionszeit betrug 260 min.

4.4.2.6 Verwendung von Radikalstartern und Radikalfängern

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog der Vorschrift aus Kapitel 4.4.1. Zusätzlich wurden dem Reaktionsgemisch 100,0 mg AIBN oder 29,1 mg Co(NO₃)₂ als Radikalkettenstarter sowie in einer zweiten Versuchsreihe 23,3 mg TEMPO oder 16,5 mg Hydrochinon als Radikalfänger zugegeben. Als Katalysator dienten für die Versuche jeweils 64,2 mg (0,002 mmol Au) Au/Al₂O₃-4 (3. Charge, 0,61 Gew.% Au).

4.4.2.7 Isomerisierung von erythro- und threo-Dihydroxystearinsäure

Zur Untersuchung der Isomerisierung der threo- und erythro-Form von 9,10-Dihydroxystearinsäure (DSA) wurden folgende Versuche durchgeführt, die in Tab. 4.3 zu finden sind.

Tab. 4.3: Versuche zur Isomerisierung von threo- und erythro-9,10-DSA

DSA	Katalysator		Reaktionsbedingungen					
	n [mmol]	Bezeichnung	n _{Au} [mmol]	V _{H₂O} [mL]	n _{NaOH} [mmol]	T [° C]	p _{O₂} [bar]	t [min]
<i>Variation der NaOH-Menge</i>								
threo	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,0020	20	2,0	80	5	260
threo	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,0020	20	4,0	80	5	260
threo	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,0020	20	5,0	80	5	260
erythro	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,0020	20	2,0	80	5	260
erythro	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,0020	20	4,0	80	5	260
erythro	1,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,0020	20	5,0	80	5	260

Fortsetzung Tab. 4.3

DSA		Katalysator			Reaktionsbedingungen			
n	Bezeichnung	n _{Au}	V _{H₂O}	n _{NaOH}	T	p _{O₂}	t	
[mmol]		[mmol]	[mL]	[mmol]	[° C]	[bar]	[min]	
<i>Zeitliche Verfolgung</i>								
threo	2,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,0040	40	10,0	80	5	15–60 ^[b]
erythro	2,0	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,0040	40	10,0	80	5	15–60 ^[b]
<i>Isomerisierungsgleichgewichte</i>								
threo	0,1	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,00020	2,0	0,5	80	5 ^[c]	260
threo	0,1	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,00020	2,0	0,5 ^[d]	80	5 ^[c]	260
erythro	0,1	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,00020	2,0	5,0	80	5 ^[c]	260
erythro	0,1	Au/Al ₂ O ₃ -4 ^[a]	0,00020	2,0	0,5 ^[d]	80	5 ^[c]	260
erythro	0,1	Al ₂ O ₃ ^[e]	—	2,0	0,5	80	5	260
erythro	0,1	Al ₂ O ₃ ^[e]	—	2,0	0,5 ^[d]	80	5 ^[c]	260

^[a]: Au/Al₂O₃-4 (3. Charge, 0,61 Gew.% Au), ^[b]: Probenentnahme erfolgte alle 15 min, Druck von 5 bar wurde während der Reaktion konstant gehalten (s. Kapitel 4.4.2.2), ^[c]: Versuche unter 5 bar Ar, ^[d]: Verwendung einer sauerstofffreien NaOH-Lösung (s. Kapitel 4.4.2.2), ^[e]: 6,5 mg Al₂O₃.

Die Durchführung der Versuche und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2.2 detailliert beschrieben.

4.4.3 Untersuchungen zur Katalysatorstabilität

4.4.3.1 Katalysatorrecycling

Diese Versuche wurden, wie bereits in Kapitel 4.4.1 beschrieben, durchgeführt. Als Katalysator wurden 51,2 mg (0,002 mmol Au) Au/Al₂O₃-4 (1. Charge, 0,76 Gew.% Au) verwendet. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgetrennt und der zurückbleibende Katalysator dreimal mit je 20 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Der Katalysator wurde ohne Vorbehandlung für den nächsten Batch eingesetzt und insgesamt viermal nach dieser Vorschrift recycelt.

4.4.3.2 Katalysator-Leaching

Die Untersuchung des Goldleachings erfolgte analog der Versuchsdurchführung aus Kapitel 4.4.1, allerdings wurde hierbei ein doppelt so großer Reaktionsansatz gewählt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wurde der Katalysator abfiltriert und zweimal mit je 2 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurden 20 mL des Filtrats in den Reaktor gefüllt

und für weitere 200 min bei 80 °C unter 5 bar O₂ gerührt. Die andere Hälfte des Filtrats wurde nach der in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Methode aufgearbeitet

4.4.3.3 Einsatz von Goldkolloiden in der aeroben Spaltung von threo-Dihydroxystearinsäure

Der Einsatz von Goldkolloiden in der oxidativen Spaltung von threo-9,10-DISA wurde in der in Abb. 4.1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Dazu wurden 0,202 g (5,0 mmol) NaOH, 12,1 mL deionisiertes Wasser und 7,9 mL (0,002 mmol Au) der in Kapitel 4.3 beschriebenen Goldkolloid-Lösung in den Glaseinsatz des Autoklaven gefüllt. Die weitere Versuchsdurchführung erfolgte analog der in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Prozedur.

4.4.3.4 Katalysatoralterung

Zur Untersuchung der Katalysatoralterung während der Lagerung von Goldkatalysatoren wurde eine frische Charge des Katalysatorsystems Au/Al₂O₃-4 (2. Charge, 0,67 Gew.% Au) präpariert und unter folgenden Bedingungen für 12 Monate gelagert.

Tab. 4.4: Einfluss der Lagerungsbedingungen

Atmosphäre	Lichteinfluss	Temperatur	Im Abstand von 3 Monaten wurden alle Katalysatoren in der oxidativen Spaltung von threo-DISA gemäß der typischen Versuchsbeschreibung (s. Kapitel 4.4.1) eingesetzt.
Luft	Tageslicht	Raumtemperatur	
Argon	Tageslicht	Raumtemperatur	
Argon	Dunkelheit	Raumtemperatur	
Argon	Dunkelheit	Kühlschrank (~5 °C)	
Luft	Dunkelheit	Kühlschrank (~5 °C)	

Des Weiteren wurde eine neue Charge des Katalysators Au/Al₂O₃-4 (4. Charge, 0,62 Gew.% Au) nach der in Kapitel 4.2 erläuterten Methode präpariert. Die Lagerungsbedingungen werden in Tabelle 4.5 vorgestellt.

Tab. 4.5: Einfluss der Lagerungsbedingungen und der Probenvorbehandlung

Atmosphäre	Probenvorbehandlung	Lichteinfluss	Temperatur
Vakuum	kalziniert	Dunkelheit	-15 °C (Tiefkühlschrank)
Vakuum	kalziniert	Dunkelheit	Raumtemperatur
Vakuum	kalziniert	Tageslicht	Raumtemperatur
Vakuum	nicht kalziniert	Dunkelheit	-15 °C (Tiefkühlschrank)
Vakuum	nicht kalziniert	Dunkelheit	Raumtemperatur
Vakuum	nicht kalziniert	Tageslicht	Raumtemperatur

10 g des Katalysators wurden direkt nach der Präparation bei 250 °C für 3 h kalziniert, während die andere Hälfte des Katalysatorsystems unbehandelt gelagert wurde. Alle sechs Proben wurden in 5 mL Schlenkgefäße gefüllt, mehrmals mit Argon gespült und unter Vakuum (8–16 mbar) für 3 Monate gelagert. Das Vakuum wurde jeden zweiten Tag erneut eingestellt. Die Katalysatoren wurden wie bereits oben beschrieben getestet. Die nicht kalzinierten Proben wurden direkt vor dem Einsatz in der oxidativen Spaltung von threo-9,10-DSA kalziniert.

4.5 Analytische Methoden

4.5.1 Identifizierung der Edukte und Bestimmung der Reaktandenkonzentrationen

In diesem Kapitel werden alle analytischen Methoden vorgestellt, die sowohl zur Identifizierung und Bestimmung der Reinheit der eingesetzten Edukte als auch zur Analyse der Reaktionsansätze (GC/MS und MS-ESI) verwendet wurden.

4.5.1.1 NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen wurden an dem Spektrometer AV 300 (Protonen-Resonanz-Frequenz 300 MHz) der Fa. Bruker durchgeführt. Zuvor wurden 20–30 mg der zu messenden Probe in ~0,5 mL Dimethylsulfoxid- d_6 oder Chloroform- d gelöst und in das NMR-Röhrchen gefüllt. Zur Ermittlung der chemischen Verschiebungen wurden die Signale des Lösungsmittels als Referenzsignale verwendet.

4.5.1.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden im Spektralbereich zwischen 4000–400 cm^{-1} an dem Gerät Nicolet 6700 (Fa. Thermo Electron) aufgenommen.

4.5.1.3 Elementaranalyse

Zur Überprüfung der Eduktzusammensetzung wurde die CH-Verbrennungsanalyse am Microanalysator TruSpec CHNS (Fa. Leco) durchgeführt.

4.5.1.4 MS-ESI

Die MS-ESI-Messungen wurden einerseits zur Ermittlung der molaren Massen der synthetisierten Verbindungen und andererseits zur Bestimmung der Isotopenmuster beim Einsatz ^{18}O -markierter Lösungsmittel oder Oxidationsmittel (s. Kapitel 4.4.2.2– 4.4.2.4) ausgeführt. Zur Messung wurden 20 mg der Feststoffe in 1 mL Ethanol gelöst. Die auf-

gearbeiteten Reaktionsansätze (MTBE-Lösungen) mussten nicht mehr weiter verdünnt werden. Die Messungen wurden an einem Agilent Technologies 6210 TOF LC/MS-Gerät durchgeführt. Als Laufmittel diente eine Lösung aus Methanol (90 %) und H₂O + 0,1 % Ameisensäure (10 %).

4.5.1.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden nach Boëtius mit der entsprechenden Apparatur der Fa. VEB Wägetechnik Rapido Radebeul (VEB Kombinat Nagema) ermittelt.

4.5.1.6 GC/MS

Die Bestimmung der Edukt- und Produktkonzentrationen erfolgte mittels GC/MS nach vorheriger Derivatisierung der Proben. Diethylenglykol-di-n-butylether wurde als interner Standard verwendet. Zur Silylierung wurde 1 mL der Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt und mit 50 µL einer 184 mM Standardlösung und 250 µL Silylierungsmittel Fluka II nach Horning versetzt. Anschließend wurde die Lösung für 1 h bei 80 °C gerührt und auf ein Gesamtvolumen von 1 mL mit MTBE aufgefüllt. Zur Messung wurde ein SHIMADZU GC/MS-QP 2010S, ausgestattet mit einer HP5-ms Säule (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, Splitverhältnis 1:50), verwendet. Die quantitative Analyse der gemessenen Proben wurde durch die vorherige Mehrpunktkalibrierung mit internem Standard ermöglicht (s. Kapitel 4.5.3.1). Eine Zusammenfassung der verwendeten Substanzen zur Kalibrierung sowie die entsprechenden Konzentrationen sind in Tab. 4.6 zu finden.

Tab. 4.6: Zur Kalibrierung verwendete Substanzen und Konzentrationen

Substanzen	Konzentrationen [mmol·L ⁻¹]				
erythro-9,10-Dihydroxystearinsäure	32,87	16,44	8,22	4,11	1,64
threo- 9,10-Dihydroxystearinsäure	34,58	17,29	8,64	4,32	1,73
9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester	32,95	16,48	8,24	4,12	1,65
13,14-Dihydroxybehensäure	36,91	18,46	9,23	4,61	1,85
Azelainsäure	24,43	17,45	10,47	3,49	1,75
Pelargonsäure	24,89	17,78	10,67	3,56	1,78
Caprylsäure	10,07	8,06	6,04	4,03	2,01
Suberinsäure	8,14	6,51	4,88	3,26	1,63
Brassylsäure	29,37	14,69	7,34	3,67	1,47
Diethylenglykol-di-n-butylether	37,65	37,65	37,65	37,65	37,65

4.5.2 Charakterisierung der Katalysatoren

4.5.2.1 ICP-OES

Zur Ermittlung des Goldanteils der präparierten Katalysatoren wurde die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (Varian 715-ES) herangezogen. Dazu wurden 20 mg des Katalysators mit 2 mL Flusssäure und 8 mL Königswasser versetzt und in der Mikrowelle Multiwave (Fa. Anton Paar) bei 220 °C und 60 bar (140 min) aufgeschlossen. Anschließend wurde die Probe auf 100 mL mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit der Software ICP Expert II.

4.5.2.2 TEM

Die Bestimmung der durchschnittlichen Goldpartikelgröße und der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Zur Messung wurde die Katalysatorprobe auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfergitter (Maschenweite: 300 mesh) aufgetragen. Die Messungen erfolgten an einem JEM-ARM200F (Fa. JEOL) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Das Gerät ist mit dem Cs-Korrektor CESCOR (Fa. CEOS) für die Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (engl. scanning transmission electron microscopy, STEM) ausgestattet. Das Mikroskop verfügt über das energiedispersive Röntgenspektrometer (EDXS) JED-2300 (Fa. JEOL) zur Durchführung von chemischen Analysen. Zur EDXS-Analyse und der hier verwendeten HAADF-Messung (High-Angle Annular Dark Field) wird eine Kondensoröffnungsweite von 30 µm und die Spotgröße 6c (0,13–0,14 nm) verwendet.

4.5.3 Versuchsauswertung

4.5.3.1 Berechnung der Konzentrationen durch Mehrpunktkalibrierung

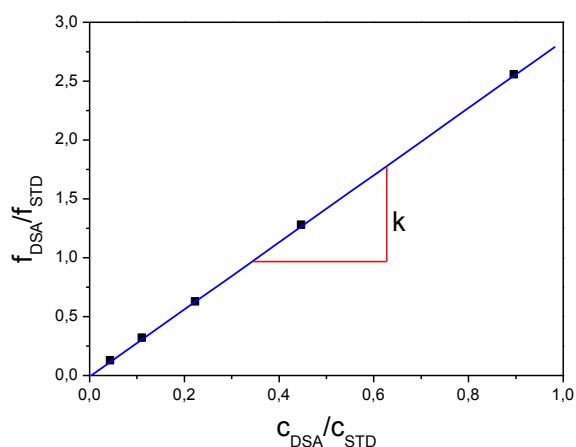


Abb. 4.3: Kalibriergerade der DSA

Die aus der Kalibrierung erhaltenen Peakflächen der einzelnen Substanzen f_S und des Standards f_{STD} sowie die entsprechenden Konzentrationen c_S und c_{STD} wurden, wie am Beispiel der erythro-DNA in Abb. 4.3 gezeigt, graphisch aufgetragen.

Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht dem Kalibrierfaktor k der zur Kalibrierung eingesetzten Verbindung. Die in der Probenlösung vorliegenden Edukt- und Produktkonzentrationen können somit anhand von

Gleichung 2 berechnet werden.

$$c_S = \frac{f_S}{f_{STD}} \cdot \frac{c_{STD}}{k} \quad [\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}] \quad (2)$$

4.5.3.2 Ermittlung von Umsatz, Ausbeuten und Wiederfindungsraten

Die Ermittlung des Eduktumsatzes, der Produktausbeuten sowie der Wiederfindungsrate erfolgte anhand der aus den GC/MS-Messungen erhaltenen Konzentrationen.

Der Umsatz, der hier in % angegeben wird und das Konzentrationsverhältnis des umgesetzten Edukts bezogen auf die Anfangskonzentration darstellt, wurde nach Gleichung 3 bestimmt.

$$U_{\text{Edukt}} = \frac{c_{\text{Edukt},0} - c_{\text{Edukt}}}{c_{\text{Edukt},0}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3)$$

Die Ausbeuten geben das Verhältnis der erzielten Produktkonzentration zur Anfangskonzentration des Edukts an. Die Berechnung erfolgte anhand von Gleichung 4. Da bei der oxidativen Spaltung der Fettsäurederivate aus einem Mol Substrat zwei Mol Produkt gebildet werden, können für die Produkte jeweils max. 100 % Ausbeute erzielt werden.

$$Y_{\text{Produkt}} = \frac{c_{\text{Produkt}}}{c_{\text{Edukt},0}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (4)$$

Zur Validierung der verwendeten Analytik wurden zu jeden Versuch Wiederfindungsraten W ermittelt. Die Wiederfindungsrate beschreibt das Verhältnis aller Edukt- und Produktkonzentrationen nach erfolgter Reaktion zur Anfangskonzentrationen des Substrats und wurde unter der Voraussetzung, dass aus einem Mol Edukt jeweils zwei Mol Produkt gebildet werden, nach Gleichung 5 berechnet.

$$W = \frac{\frac{1}{2} \sum c_{\text{Produkt}} + c_{\text{Edukt}}}{c_{\text{Edukt},0}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5)$$

5. Ergebnisse & Diskussion

5.1 Trägerscreening und Optimierung der Reaktionsparameter

Nachfolgend werden die Ergebnisse zur oxidativen Spaltung dihydroxylierter Fettsäurederivate der Ölsäure (DSME, DSA) und Erucasäure (DBA) präsentiert. Der Einsatz unterschiedlicher Goldträgerkatalysatoren sowie die Variation der Reaktionsbedingungen dienen der Auffindung eines geeigneten goldbasierten Katalysatorsystems und der Optimierung der Reaktionsparameter (s. Abb. 5.1).

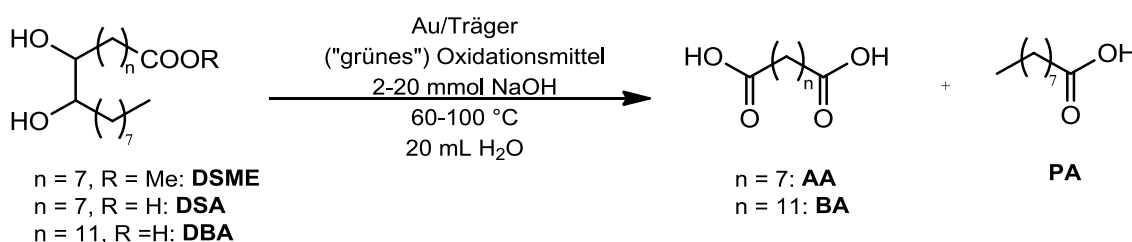


Abb. 5.1: Oxidative Spaltung von Ölsäure- und Erucasäurederivaten

5.1.1 Einfluss des Trägermaterials

Neben der eigentlichen Herstellungsprozedur des Katalysators hat das verwendete Trägermaterial einen bedeutenden Einfluss auf die Goldpartikelgröße und Morphologie und demzufolge ebenso auf die resultierende Aktivität geträgerter Goldkatalysatoren [64,65,121,209,210]. Um dieses Phänomen auch in der aeroben Spaltung von DSME in einer wässrigen NaOH-Lösung als Reaktionsmedium untersuchen zu können, wurden Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, TiO_2 , CeO_2 sowie Fe_2O_3 als Trägermaterialien zur Herstellung von Goldkatalysatoren (theoretischer Au-Gehalt: 1 Gew.%) mittels IW (Au/CeO_2), DP_{NaOH} ($\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ -1, Au/TiO_2), $\text{DP}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (Au/ZrO_2 , $\text{Au/Fe}_3\text{O}_2$) und DP_{urea} ($\text{Au/Mg}(\text{OH})_2$) eingesetzt. Die erzielten Eduktumsätze und Produktausbeuten unter Verwendung der verschiedenen Goldträgerkatalysatoren sind in Abb. 5.2 zu finden.

Wie aus der nachfolgenden Abb. 5.2 ersichtlich ist, wurden in der aeroben DSME-Spaltung AA und PA als gewünschte C9-Hauptprodukte erhalten. Als Nebenprodukte wurden lediglich die C8-Mono- und Dicarbonsäuren CA und SA mittels GC/MS detektiert und identifiziert. Durch die Überprüfung der Wiederfindungsraten konnten die erhaltenen Ergebnisse, dass diese Reaktion lediglich zu C9-Hauptprodukten und C8-Nebenprodukten führte, bestätigt werden. Blindversuche in Abwesenheit eines Katalysators oder in Anwesenheit des Trägers $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigten keinen Eduktumsatz, so dass es sich bei der aeroben Spaltung von DSME um eine ausschließlich goldkatalysierte Reaktion handelt.

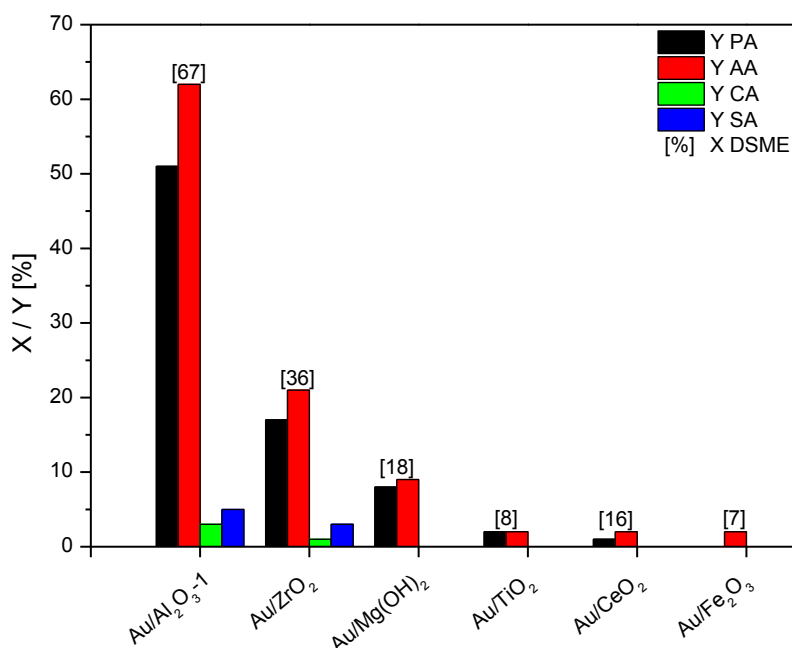


Abb. 5.2: Trägereinfluss in der aeroben Spaltung von DSME
(Reaktionsbedingungen: 2 mmol DSME, 0,2 mol% Au, 8 mmol NaOH, 20 mL H₂O, 80°C, 540 min, 5 bar O₂)

Das Katalysatorscreening offenbarte eine signifikante Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Natur des Trägers [211-214]. Mit dem Katalysatorsystem Au/Al₂O₃-1 konnten die höchsten Umsätze und Ausbeuten von AA (62 %) sowie PA (51 %) verzeichnet werden. Nebenprodukte wurden nur in geringen Ausbeuten von 3 % CA und 5 % SA erhalten.

Bei Betrachtung des Säure-Base-Charakters der als Träger eingesetzten Metalloxide fällt auf, dass γ -Al₂O₃, TiO₂, α -Fe₂O₃ sowie ZrO₂ überwiegend saure, während Mg(OH)₂ sowie CeO₂ basische Eigenschaften aufweisen [215]. Da die Reaktionen aber in einem basischen Medium durchgeführt wurden, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die Aktivitätsunterschiede nicht auf die Oberflächenaciditäten oder -basizitäten zurückzuführen sind. Aus diesem Grunde wurden zur Klärung des Phänomens die Eigenschaften des Goldes, wie durchschnittliche Goldpartikelgrößen d (aus Lit. [20]) und spezifische Goldoberflächen a_s (aus Lit. [20]), die in Tabelle 5.1 zu finden sind, ermittelt und näher beleuchtet. Zusätzlich enthält Tab. 5.1 den tatsächlichen Goldgehalt (aus Lit. [20]) sowie die flächennormierten Reaktionsraten r_a .

Der Vergleich der unterschiedlichen Goldkatalysatoren aus Tab. 5.1 zeigt, dass es mit Ausnahme von Au/Fe₂O₃ nicht möglich war, einen 1 Gew.%igen Goldkatalysator mittels IW oder DP herzustellen. Der Goldanteil der Katalysatoren variiert sehr stark und liegt im Bereich zwischen 0,18–1,06 Gew.%. Darüber hinaus stehen die Unterschiede in der durchschnittlichen Partikelgröße deutlich heraus.

Tab. 5.1: Partikelgrößen, Goldoberflächen und Reaktionsraten [20,216]

Katalysator	Goldbeladung [Gew. %]	$d^{[a]}$ [nm]	$a_s^{[b]}$ [m ² /g _{Au}]	$r_a^{[c]}$ [mmol/m ² _{Au} ·h]
Au/CeO ₂	0,36	4,1	127	0,37
Au/Al ₂ O ₃ -1	0,64	1,9	169	1,06
Au/Mg(OH) ₂	0,18	4,1	436	0,11
Au/Fe ₂ O ₃	1,06	2,5	147	0,17
Au/ZrO ₂	0,29	0,5–2,7 ^[d]	370	0,26
Au/TiO ₂	0,85	4,0	n.b. ^[e]	n.b. ^[e]

^[a]: durchschnittliche Partikelgröße aus Lit. [20] ermittelt durch TEM, ^[b]: spezifische Goldoberfläche aus Lit. [20] ermittelt durch Thioladsorption, ^[c]: flächennormierte Reaktionsrate bezogen auf DSME, ^[d]: wenige Partikel < 10 nm, ^[e]: nicht bestimmbar.

Der aktivste Katalysator Au/Al₂O₃-1 weist hierbei die kleinste durchschnittliche Partikelgröße von 1,9 nm auf. Kleine Goldnanopartikel unterhalb von 2 nm wurden ebenfalls bei Au/ZrO₂ beobachtet, allerdings war die Anzahl dieser Partikel verhältnismäßig gering. Katalysatoren, deren durchschnittliche Goldpartikelgröße im Bereich zwischen 2,5–4,1 nm liegt, zeigten in der aeroben Spaltung von DSME nur eine geringe Aktivität. Bei weiterführenden Betrachtungen der spezifischen Goldoberflächen fällt auf, dass der Katalysator Au/Mg(OH)₂ mit 436 m²/g_{Au} zwar die größte Goldoberfläche besitzt, die erzielten Ausbeuten aber lediglich 8 % PA und 9 % AA (bei 18 % Umsatz) betragen. Dahingegen weist der effektivste Katalysator Au/Al₂O₃-1 nur eine spezifische Goldoberfläche von 169 m²/g_{Au} auf, konnte aber neben den bereits erwähnten hohen Ausbeuten auch eine Reaktionsrate von 1,06 mmol/m²_{Au}·h erzielen. Aus diesen Ergebnissen kann somit geschlossen werden, dass eine große Goldoberfläche nicht das einzige und wichtigste Kriterium ist, um die Aktivität Metalloxid-geträgerter Katalysatoren vorhersagen und deuten zu können. Ein weitaus wichtigerer Faktor scheint hierbei die Goldpartikelgröße zu sein, die für die aerobe Spaltung von DSME kleiner als 2 nm betragen sollte, um einen möglichst aktiven Katalysator zu erhalten. Aufgrund der Tatsache, dass die Goldbeladung stark variierte und die aus Tab. 5.1 zu entnehmenden Katalysatoren nach unterschiedlichen Methoden synthetisiert wurden, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, inwieweit die Präparationsmethode und die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Trägers die Goldpartikelgröße beeinflusst haben oder ob Träger-Gold-Wechselwirkungen [67,214] zusätzlich zum Tragen kommen. Da sich Au/Al₂O₃ (hergestellt mittels DP_{NaOH}) als aktivster Katalysator zur oxidativen Spaltung herauskristallisiert hat, wurde dieses Katalysatorsystem auch zur Optimierung der Reaktionsparameter und zur Testung weitere Substrate, die in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben werden, verwendet.

5.1.2 Variation der NaOH-Menge

Als Reaktionsmedium zur oxidativen Spaltung von DSA und DSME wurde eine wässrige NaOH-Lösung gewählt. Da der pH-Wert der Reaktionslösung während der Reaktion nicht gemessen und geregelt werden konnte, war es zwingend erforderlich zu untersuchen, welchen Einfluss die NaOH-Ausgangskonzentration auf die Aktivität sowie Selektivität des Goldkatalysators $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und somit auch auf die erzielten Umsätze und Produktausbeuten hat. In dieser Versuchsreihe wurden NaOH-Mengen im Bereich zwischen 2–20 mmol (das entspricht einer 0,1–1 M NaOH-Lösung) in der aeroben Spaltung von DSA getestet. Zusätzlich wurde überprüft, ob auch Umsätze in Abwesenheit von NaOH (in reinem dest. Wasser) registriert werden können. Die resultierenden Ausbeuten und Umsätze in Abhängigkeit von der eingesetzten NaOH-Menge sind in Abb. 5.3 dargestellt. Die dazugehörigen Reaktionsbedingungen sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

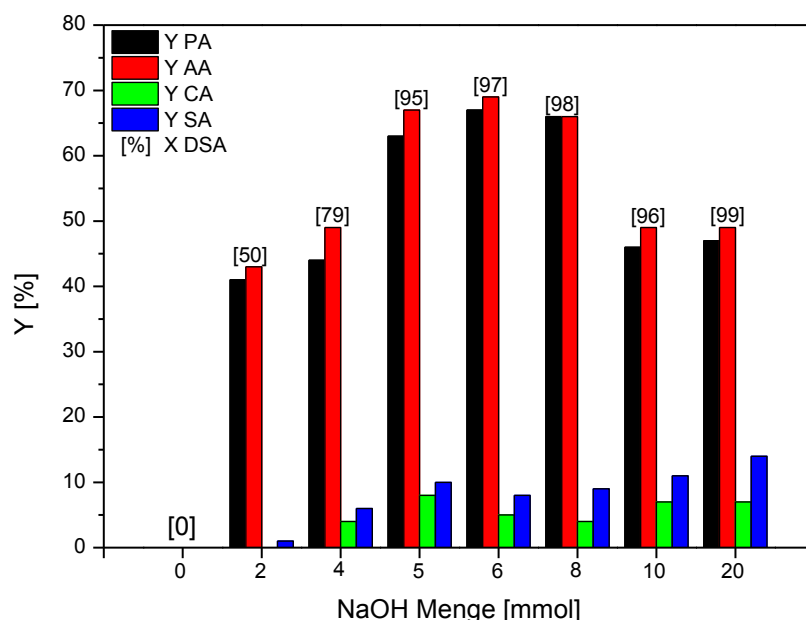


Abb. 5.3: Einfluss der NaOH-Menge auf den DSA-Umsatz und die Produktausbeuten (Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -4, 0,2 mol% Au, 20 mL H_2O , 80°C, 260 min, 5 bar O_2)

Für die aerobe Spaltung von DSA ist die Anwesenheit einer Base unerlässlich. Aus dem Versuch ohne NaOH geht deutlich hervor, dass unter diesen Bedingungen kein DSA-Umsatz stattfindet, da für die Reaktion die Überführung des Eduktes in die deprotonierte und somit wasserlösliche Form notwendig ist [20]. Mit zunehmender NaOH-Menge im Bereich zwischen 2–5 mmol ist ein kontinuierlicher Anstieg der DSA-Umsätze und der Ausbeuten von AA sowie PA zu verzeichnen. Die optimale Menge von NaOH, in der sowohl nahezu vollständige Umsätze (95–98 %) als auch die höchsten Ausbeuten von AA (66–69 %) und PA

(63–67 %) beobachtet wurden, liegt im Bereich zwischen 5–8 mmol. Eine weitere Erhöhung der NaOH-Menge auf 10 oder 20 mmol führte zu wesentlich geringeren Ausbeuten der gewünschten C9-Mono- und Dicarbonsäuren sowie zur vermehrten Bildung der C8-Nebenprodukte CA und SA. Darüber hinaus wurde mit steigender NaOH-Menge eine stetige Abnahme der Wiederfindungsrate von 98 % (2 mmol NaOH) bis auf 59 % (20 mmol NaOH) entdeckt. Dieser Befund weist darauf hin, dass mit zunehmender NaOH-Mengen neben CA und SA auch noch weitere Nebenprodukte gebildet werden, die aber mit Hilfe der angewendeten Analysenmethoden GC/MS sowie NMR weder detektiert noch identifiziert werden konnten. Vermutlich handelt es sich bei diesen Nebenprodukten um höhermolekulare Verbindungen, wie z.B. Oligomere oder Polymere, deren Bildung in den reaktionsmechanistischen Studien (s. Kap. 5.2.6) tiefgründiger untersucht wird. Zusätzlich besteht in stark basischem Medium die Gefahr der Katalysatordeaktivierung infolge einer (teilweisen) Auflösung des Trägermaterials $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [217], die letztendlich auch zum Verlust katalytisch aktiver Goldoberfläche führen würde. Weitergehende Untersuchungen zum Goldleaching in der eingesetzten NaOH-Lösung (5 mmol NaOH) werden in einem gesonderten Kapitel zur Desaktivierung von Goldkatalysatoren (s. Kapitel 5.3.1) präsentiert und ausführlich diskutiert. In Folge der erhaltenen Resultate wurde für die weiteren Versuche das Edukt:NaOH-Verhältnis 1:5 gewählt, um bedeutende AA- und PA-Ausbeuten erzielen und gleichzeitig eine möglichst hohe Katalysatorstabilität gewährleisten zu können.

5.1.3 Variation des Goldgehalts

Die Versuche zur Variation des Goldgehalts dienten zur Beantwortung folgender Fragen:

- Welche Goldbeladung bzw. welches Au/Edukt-Verhältnis liefert die größten Umsätze und Produktausbeuten in der aeroben Spaltung von DSA?
- Unterscheiden sich die Katalysatoren bezüglich Selektivität der gewünschten C9-Hauptprodukte AA und PA und der C8-Nebenprodukte CA und SA?

Zur Klärung dieser Fragen wurden die nach der DP_{NaOH} -Methode präparierten Goldkatalysatoren Au/ Al_2O_3 -1 (0,64 Gew.% Au), Au/ Al_2O_3 -2 (2,13 Gew.% Au) und Au/ Al_2O_3 -3 (3,20 Gew.% Au), die eine durchschnittliche Goldpartikelgröße von 1,9–2,0 nm [20] aufweisen, in der oxidativen DSA-Spaltung unter Variation des Au:Edukt-Verhältnisses zwischen 0,2–1,0 mol% eingesetzt. Die erzielten Produktausbeuten sowie DSA-Umsätze in dieser Versuchsreihe sind aus Abb. 5.4 zu entnehmen.

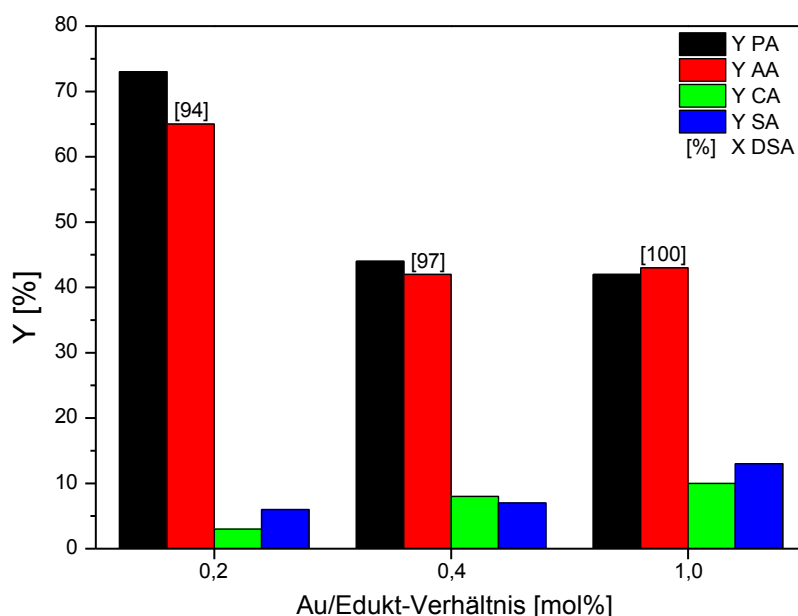


Abb. 5.4: Einfluss des Au/Edukt-Verhältnisses auf die DSA-Umsätze und Produktausbeuten (Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, 5 mmol NaOH, 20 mL H₂O, 70°C, 540 min, 5 bar O₂)

Wie aus der obigen Grafik ersichtlich ist, konnten mit dem 0,64 Gew.%igen Katalysator Au/Al₂O₃-1 in einem Au/DSA-Verhältnis von 0,2 mol% die höchsten Ausbeuten von AA (65 %) und PA (73 %) erreicht werden. Die zunehmende Goldbeladung des Katalysators (2,13 und 3,20 Gew.% Au) und das steigende Au/Edukt-Verhältnis auf 0,4–1,0 mol% führten sowohl zu geminderten Produktausbeuten von 42–43 % AA und 42–44 % PA als auch zur vermehrten Bildung der C8-Nebenprodukte. Überraschenderweise sind trotz unterschiedlicher Produktausbeuten, die in der Variation des Au/Edukt-Verhältnisses erzielt wurden, die DSA-Umsätze in allen Versuchen (94–100 %) nahezu identisch. Bei den Versuchen mit einem Au/DSA-Verhältnis zwischen 0,4–1,0 mol% konnten lediglich Wiederfindungsraten zwischen 54–55 % gefunden werden. Vermutlich begünstigt eine höhere Goldbeladung bzw. ein Au/Substrat-Verhältnis $\geq 0,4$ mol% nicht nur die Entstehung der bereits bekannten C8-Mono- und Dicarbonsäuren CA und SA sondern insbesondere die Bildung weiterer Nebenprodukte. Die Analyse der Reaktionslösungen mittels GC/MS, HPLC und NMR konnte leider keinen Aufschluss darüber geben, welche Verbindungen zusätzlich entstanden sind. Da kurz-kettigere Mono- und Dicarbonsäuren mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Analytik hätten problemlos detektiert werden können, muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Nebenprodukten um höhermolekulare Verbindungen handelt, deren Entstehung in den mechanistischen Studien (s. Kap. 5.2.6) zu klären ist. Als Folge der in diesem Versuchsabschnitt erhaltenen Resultate wird für zukünftige Untersuchungen auch weiterhin ein Au/Edukt-Verhältnis von 0,2 mol% genutzt.

5.1.4 Variation der Temperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur in der goldkatalysierten, aeroben Spaltung von Fettsäurederivaten erforschen zu können, erfolgten Versuche unter Variation der Temperatur im Bereich zwischen 60–100 °C. Die DSME-Umsätze sowie die Produktausbeuten von AA, PA, CA und SA in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur sind in Abb. 5.5 graphisch dargestellt.

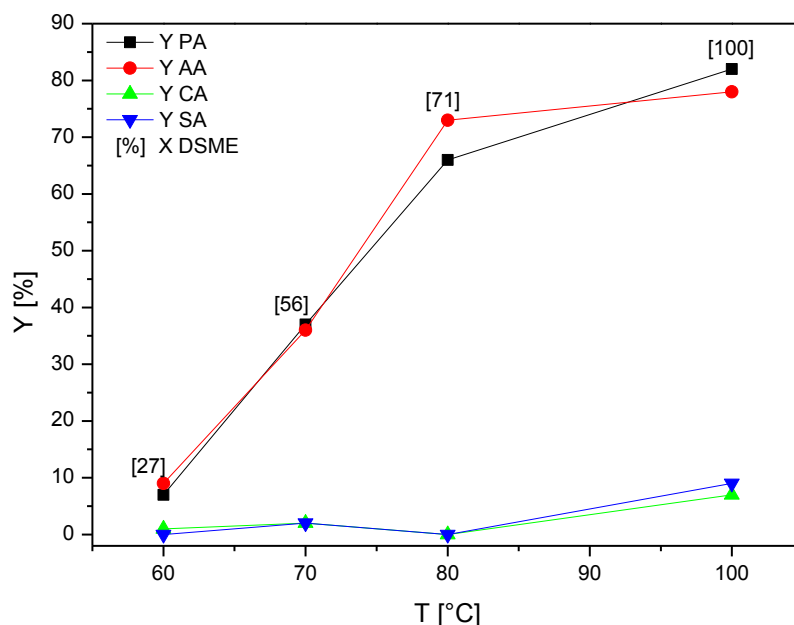


Abb. 5.5: Einfluss der Temperatur auf den DSME-Umsatz und die Produktausbeuten (Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSME, Au/Al₂O₃-1, 0,2 mol% Au, 5 mmol NaOH, 20 mL H₂O, 260 min, 5 bar O₂)

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur zwischen 60–80 °C führte zu einem linearen Anstieg der gebildeten C9-Mono- und Dicarbonsäuren, während Nebenprodukte CA und SA in diesem Temperaturbereich gar nicht oder nur in minimalen Mengen von bis zu 2 % entstanden sind. Durch eine weitere Temperaturerhöhung von 80 °C auf 100 °C konnten die Eduktumsätze sowie C9-Produktausbeuten zwar weiter gesteigert werden, allerdings wurden dabei auch deutlich höhere Ausbeuten an C8-Nebenprodukten (jeweils 8–9 % CA und SA) erhalten. Demzufolge hat sich als optimale Reaktionstemperatur zur aeroben Spaltung von DSME eine Temperatur von 80 °C herausgestellt, da hierbei bemerkenswerte Produktausbeuten von AA (73 %) und PA (66 %) ohne merkliche Bildung von Nebenprodukten verzeichnet werden konnten.

5.1.5 Verwendung unterschiedlicher („grüner“) Oxidationsmittel

Zur Spaltung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten wurden bereits zahlreiche Oxidationsmittel wie z.B. Oxon, Hypochlorit oder Persäuren (s. Kap. 3.4) in der Literatur vorgestellt. Im

Rahmen dieser Arbeit stand der Gebrauch grüner Oxidationsmittel im Vordergrund. Als Alternative zum molekularen Sauerstoff, der in den bisherigen Untersuchungen eingesetzt wurde, sollten synthetische Luft (5 und 25 bar) und eine wässrige 50 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel in der goldkatalysierten Spaltung von DSA erforscht werden. Einen Vergleich der in dieser Versuchsreihe erzielten Produktausbeuten und DSA-Umsätze bietet Abb. 5.6.

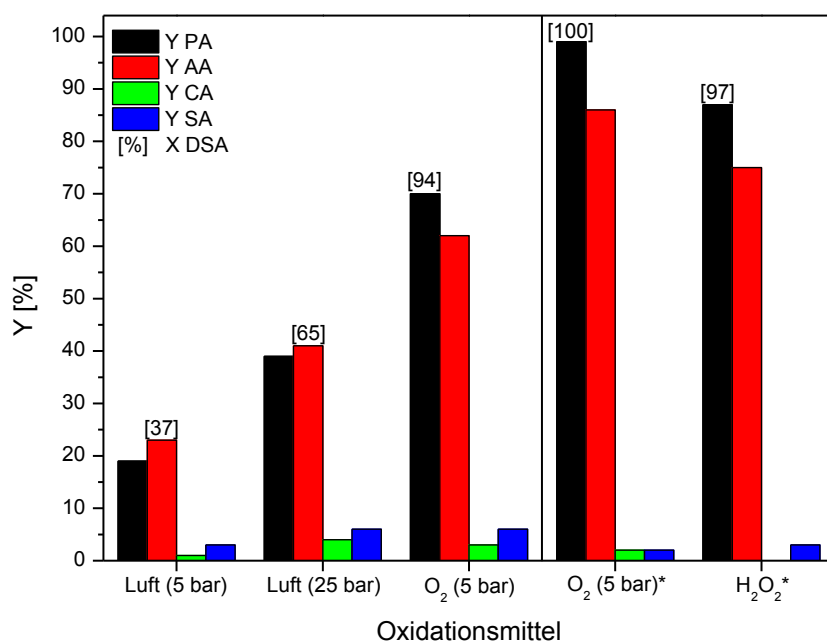


Abb. 5.6: Einsatz grüner Oxidationsmittel in der Spaltung von DSA
(Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, Au/Al₂O₃-1, 0,2 mol% Au, 5 mmol NaOH, 20 mL H₂O, 70°C, 540 min, *: Au/Al₂O₃-4, 80°C, 260 min)

Der Gebrauch synthetischer Luft stellt keine zufriedenstellende Alternative zum molekularen Sauerstoff dar. Der Vergleich der mit Luft (25 bar) und Sauerstoff erhaltenen Ergebnisse zeigte, dass mit Luft sowohl geringere DSA-Umsätze als auch um ca. 40 % niedrigere Ausbeuten gewünschter Hauptprodukte erzielt wurden. Dennoch ist es bemerkenswert, dass eine Druckerhöhung von 5 bar auf 25 bar Luft zu einer Verdopplung der C9-Produktausbeuten (39–41 %) führte. Versuche zur Testung von H₂O₂ als Oxidationsmittel verliefen unter bereits optimierten Versuchsbedingungen (80 °C, 260 min) an einem frisch hergestellten Goldkatalysator (Au/Al₂O₃-4). Um die Ergebnisse direkt mit dem bislang effektivsten Oxidationsmittel vergleichen zu können, wurde auch der Versuch mit Sauerstoff unter den angegebenen Reaktionsbedingungen (s. Bildunterschrift) wiederholt. Wasserstoffperoxid hat sich als ein ausgezeichnetes Oxidationsmittel für die goldkatalysierte DSA-Spaltung erwiesen, da annähernd vollständige Umsätze und sehr hohe Ausbeuten an AA (75 %) und PA (87 %) erhalten wurden. Neben den hohen Kosten von H₂O₂ stellt aber vor allem der für die Reaktion benötigte vierfache Überschuss, der vermutlich durch den Zerfall von H₂O₂ am

Goldkatalysator zu erklären ist, einen Nachteil dieses Oxidationsmittels dar. Die Problematik des H_2O_2 -Zerfalls in der oxidativen Spaltung von OA an einem Ru-basierenden Katalysatorsystem wurde bereits 1994 von Johnstone et al. [185] geschildert.

Überraschenderweise konnten die bislang erzielten Ausbeuten der C9-Zielprodukte unter Verwendung von O_2 an einem nach der DP_{NaOH} -Methode frisch hergestellten Katalysator um ca. 40 % gesteigert werden. Das Gaschromatogramm für diesen Versuch ist im Anhang (S. C) dargestellt. Folglich ist Sauerstoff das effizienteste Oxidationsmittel und lieferte mit 86 % AA und 99 % PA die höchsten Ausbeuten, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden. Erstaunlich sind aber die enormen Aktivitäts- und Selektivitätsunterschiede beider Katalysatoren unter Gebrauch von O_2 als Oxidationsmittel. Da der Katalysator $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 an der Luft, bei RT und unter Lichtausschluss über einen längeren Zeitraum gelagert wurde, stellt sich die Frage, ob die erheblichen Aktivitäts- und Selektivitätsunterschiede durch eine lagerungsbedingte Alterung der Katalysatoren herbeigeführt wurden. Folglich ist für die zukünftige Lagerung von Goldkatalysatoren zunächst einmal zu klären, ob eine Alterung von Goldkatalysatoren in der DSA-Spaltung beobachtet werden kann und inwieweit diese durch die gewählten Lagerungsbedingungen, wie z.B. Licht, Temperatur und Atmosphäre, beeinflusst wird. Die Resultate der systematischen Untersuchungen zur lagerungsabhängigen Alterung von $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ innerhalb des Zeitraumes von einem Jahr sind in Kap. 5.3.2 zu finden.

5.1.6 Einsatz verschiedener Substrate

Die Eignung von Ölsäurederivaten wie DSME und DSA, die in der aeroben, goldkatalysierten Spaltung hauptsächlich zu den Produkten AA und PA umgesetzt wurden, konnte bereits in den vorangegangenen Untersuchungen gezeigt werden. Die Erweiterung des Substratpools insbesondere auf Erucasäurederivate wie die 13,14-Dihydroxybehensäure (DBA) wird in diesem Versuchsabschnitt demonstriert. Die zu erwartenden Produkte der DBA-Spaltung sind PA und BA (s. Abb. 5.1). Einen Überblick über die bislang höchsten Ausbeuten an gewünschten Mono- und Dicarbonsäuren in der aeroben Spaltung von DSME, DSA und DBA bietet Tab. 5.2.

Tab. 5.2: Einsatz von Fettsäurederivaten der Ölsäure und der Erucasäure
(Reaktionsbedingungen: 1 mmol Substrat, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -4, 0,2 mol% Au, 5 mmol NaOH, 20 mL H_2O , 260 min, 5 bar O_2 , *: $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1)

Substrate	Y_{PA} [%]	$Y_{\text{AA/BA}}$ [%]	X_{Edukt} [%]
DSME*	66	73	71
DSA	99	86	100
DBA	23	26	66

Wie erwartet sind BA und PA die Hauptprodukte der goldkatalysierten Spaltung von DBA. Im Vergleich zur DSME- und DSA-Spaltung sind die hierbei erzielten Produktausbeuten in Höhe von 23–26 % bedeutend kleiner. Dahingegen entspricht der DBA-Umsatz von 66 % annähernd dem Ergebnis aus der Spaltung von DSME. Folglich verläuft die aerobe Spaltung des Erucasäurederivats bedeutend unselektiver als die zuvor untersuchten Spaltungen der Ölsäurederivate. Die Bildung von (C-1)-Spaltprodukten, die bereits beim Einsatz von DSA und DSME beobachtet wurde, als Ursache für die geringfügigen Ausbeuten an PA und BA konnte nicht bestätigt werden. Allerdings bekräftigt eine Wiederfindungsrate von lediglich 66 %, dass noch weitere, zurzeit nicht nachweisbare Nebenprodukte in Höhe ca. 30 % entstanden sein müssen. Aufgrund der Tatsache, dass die Verwendung von DBA als Substrat nicht im Fokus nachfolgender Studien stand, erfolgten keine intensiveren Untersuchungen zur Identifizierung sämtlicher Nebenprodukte der DBA-Spaltung.

Im Kapitel 5.1 konnte gezeigt werden, dass geträgerte Goldkatalysatoren hervorragend geeignet sind zur oxidativen Spaltung dihydroxylierter Derivate der Ölsäure (DSME sowie DSA) und Erucasäure (DBA) im wässrigen Reaktionsmedium. Die bislang besten Resultate bezüglich Eduktumsatz (100 %) sowie Zielproduktausbeuten (99 % PA und 86 % AA) wurden mit dem Katalysatorsystem Au/Al₂O₃, hergestellt nach der DP_{NaOH}-Methode, erhalten. Durch Variation der Reaktionsparameter, wie NaOH-Menge (0–20 mmol), Au/Edukt-Verhältnis (0,2–1,0 mol%) und Temperatur (60–100 °C), konnten die optimalen Reaktionsparameter (5 mmol NaOH, Au/Edukt-Verhältnis 0,2 mol% und 80 °C) ermittelt werden. Bezugnehmend auf die Forschungsergebnisse von A. Janz [20] wurde auch die Reaktionszeit von den von ihm angewandten 540 min auf 260 min reduziert. Der Einsatz diverser, grüner Oxidationsmittel wie molekularer Sauerstoff (5 bar), synthetische Luft (5 bar und 25 bar) oder eine wässrige, 50 %ige H₂O₂-Lösung (~5 mmol) zeigte eindeutig auf, dass der molekulare Sauerstoff das bislang effizienteste Oxidationsmittel in der zu untersuchenden Reaktion darstellt.

5.2 Reaktionsmechanistische Untersuchungen

5.2.1 Parallel- oder Folgereaktion?

Die Feststellung, dass in der aeroben Spaltung von DSA lediglich C9-Hauptprodukte AA und PA sowie die um eine C-Einheit kürzeren Mono- und Dicarbonsäuren CA und SA erhalten wurden, führte zu der Frage, ob die Produktbildung durch eine Parallelreaktion oder eine Folgereaktion beschrieben werden kann. Um zu ergründen, ob die C8-Nebenprodukte aus der Zersetzung der C9-Zielprodukte resultieren und somit eine Folgereaktion vorliegt, wurden Stabilitätsuntersuchungen der C9-Hauptprodukte AA und PA unter den in der aeroben

Spaltung verwendeten Reaktionsbedingungen (1 mmol Substrat, Au/Al₂O₃-4, 0,2 mol% Au, 5 mmol NaOH, 20 ml H₂O, 80°C, 260 min, 5 bar O₂) durchgeführt. Zusätzlich wurden auch die Stabilitäten der C8-Nebenprodukte untersucht, um die Bildung weitere Spalt- oder Zersetzungsprodukte gänzlich ausschließen zu können. Die Gaschromatogramme dieser Versuchsreihe nach einer Reaktionszeit von 260 min sind in Abb. 5.7 dargestellt.

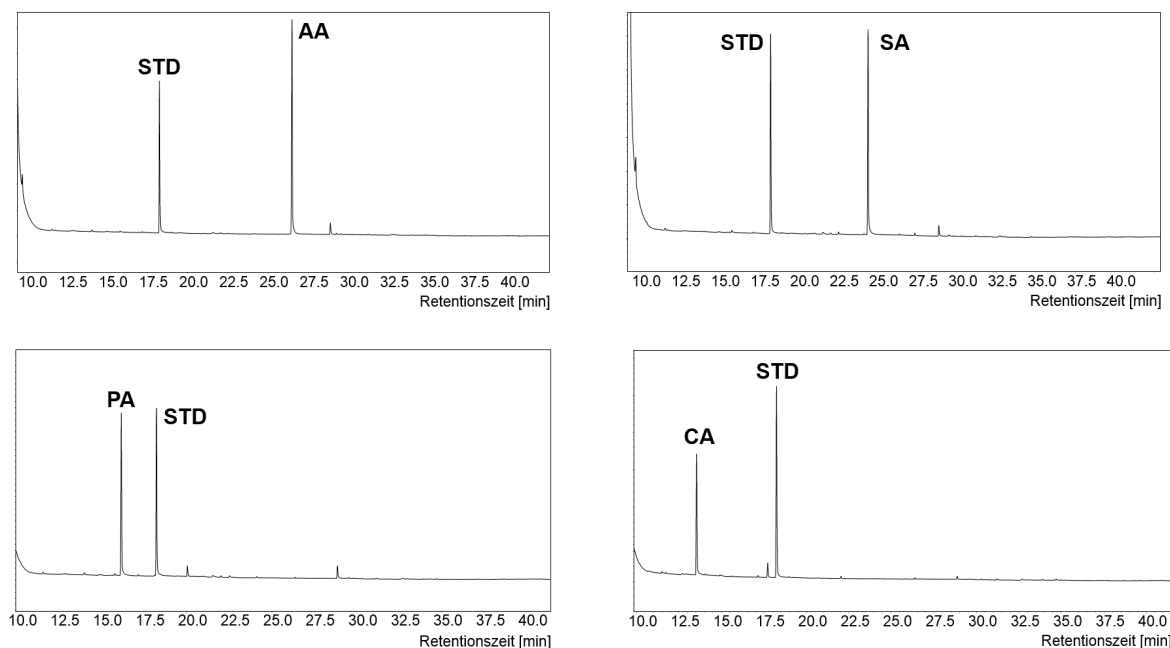


Abb. 5.7: Gaschromatogramme der Produkte nach der Stabilitätsüberprüfung

Die Stabilitätsuntersuchungen zeigten eindeutig, dass AA, PA, CA und SA unter den für die aeroben Spaltung von DSA gewählten Parametern innerhalb einer Reaktionszeit von 260 min stabil sind, da weder eine Umsetzung noch die Bildung weiterer Zersetzungs- oder Spaltprodukte festgestellt werden konnte. Die kleinen Signale in den Gaschromatogrammen (z.B. bei 28,9 min) konnten Verbindungen aus dem verwendeten Silylierungsmittel sowie dem Säulenmaterial zugeordnet werden. Durch die Wiederfindungsraten, die in dieser Versuchsreihe stets nahezu 100 % betrugen, wurden die obigen Resultate zusätzlich bestätigt. Somit konnte eindeutig bewiesen werden, dass die C8-Nebenprodukte CA und SA keine Spaltprodukte der AA sowie PA sind.

Darüber hinaus wurden Umsatz-Ausbeute-Zeit-Diagramme, die in Abb. 5.8 dargestellt sind, während der ersten vier Stunden der DSA-Spaltung aufgenommen, um den zeitlichen Verlauf der Produktbildung näher zu beleuchten.

Die Auswertung der Y(X)/t-Diagramme offenbarte, dass die gebildeten C8-Nebenprodukte bereits nach kurzer Reaktionszeit gebildet wurden.

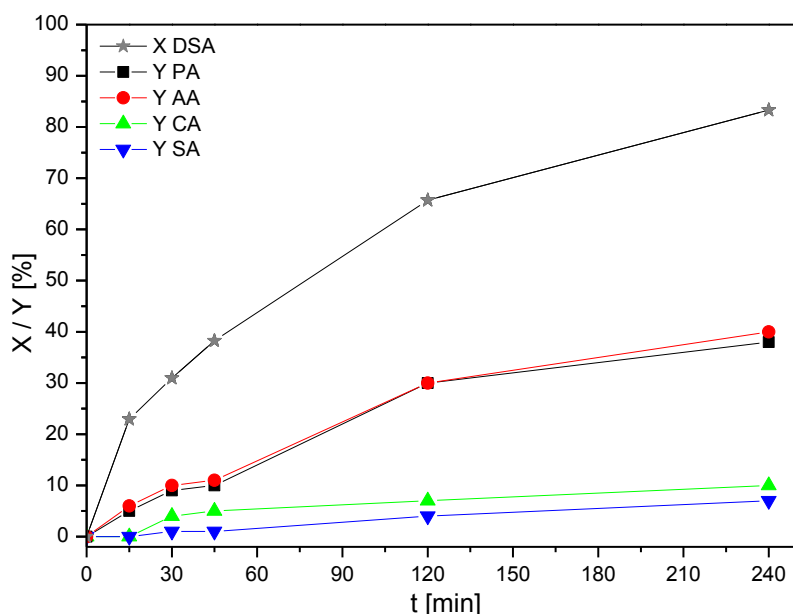


Abb. 5.8: Zeitlicher Verlauf der Produktbildung während der DSA-Spaltung (Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, Au/Al₂O₃-1, 0,2 mol% Au, 5 mmol NaOH, 20 mL H₂O, 80°C, 5 bar O₂)

Ein kontinuierlicher Anstieg der Ausbeuten von AA und PA während des gesamten Reaktionsverlaufs führt ebenfalls zu dem bereits aus den Stabilitätsuntersuchungen hervorgehenden Resultat, dass es sich bei der aeroben Spaltung definitiv um eine Parallelreaktion handelt, da beim Vorliegen einer Folgereaktion die Ausbeuten der C9-Hauptprodukte ein Maximum durchlaufen müssten [218].

5.2.2 Isomerisierung von erythro- und threo-DSA

Ein interessantes und in der Literatur zur aeroben Spaltung von DSA bislang noch nicht beschriebenes Phänomen wurde an Goldkatalysatoren beobachtet, die in der untersuchten Reaktion lediglich eine geringe oder kaum messbare Aktivität aufwiesen. Neben der als Substrat eingesetzten threo-DSA wurde nach einer Reaktionszeit von 260 min auch die erythro-Form des Eduktes mittels GC detektiert (s. Abb. 5.9). Durch den Vergleich von Retentionszeiten und Massenspektren der während der Reaktion entstandenen Verbindung mit der nach Lit. [205] synthetisierten, reinen erythro-DSA konnte die vermutete Isomerisierung eindeutig bewiesen werden.

Das Auftreten der Isomerisierung ließ die Frage aufkommen, ob die verschiedenen Diastereomere der DSA auch unterschiedliche Reaktivitäten in der aeroben Spaltung am Goldkatalysator zeigen.

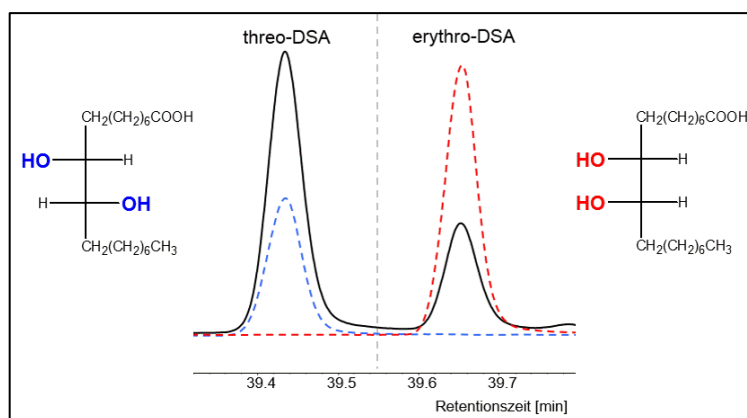


Abb. 5.9: Gaschromatogramme zur Isomerisierung von threo-DSA
 — Reaktionsansatz, - - - - - reine threo-DSA, - - - - - reine erythro-DSA

Um dies beantworten zu können, wurden jeweils threo- und erythro-DSA als Substrate in der zu untersuchenden Reaktion eingesetzt. Darüber hinaus wurde studiert, welchen Einfluss die eingesetzte NaOH-Menge im Bereich zwischen 2–5 mmol (bezogen auf 1 mmol Substrat) auf die Ausbeuten der C9-Zielprodukte sowie die erythro- und threo-DSA-Umsätze hat. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 5.10 graphisch dargestellt. Die verwendeten Reaktionsparameter sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

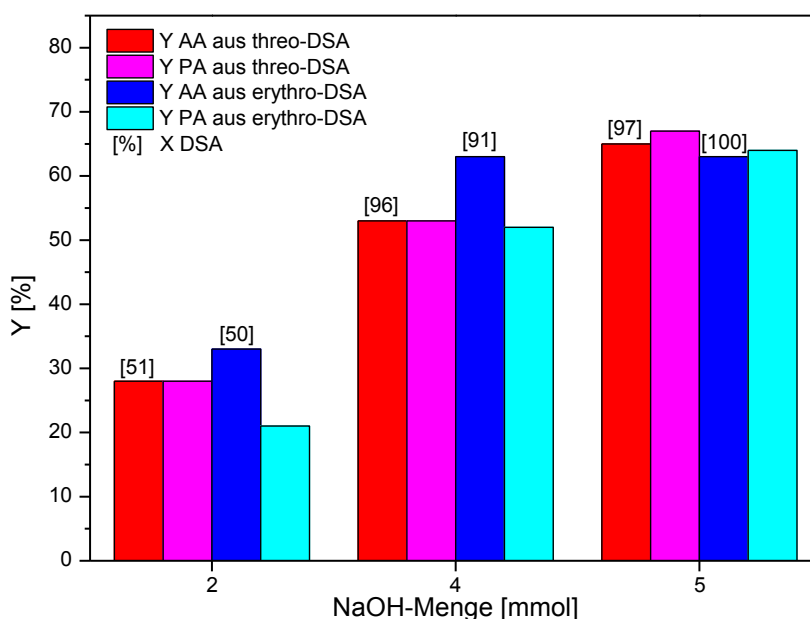


Abb. 5.10: Vergleich der AA- und PA-Ausbeuten sowie der Eduktumsätze beim Einsatz von threo- und erythro-DSA (Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, Au/Al₂O₃-4, 0,2 mol% Au, 20 mL H₂O, 80°C, 260 min, 5 bar O₂)

Der Einsatz der erythro- und threo-Form in der goldkatalysierten, aeroben Spaltung führte nach einer Reaktionszeit von 260 min zu nahezu identischen Ausbeuten an gewünschten Mono- und Dicarbonsäuren sowie zu vergleichbaren Eduktumsätzen. Insofern konnten im

Rahmen dieser Versuchsreihe keine pH-abhängigen Reaktivitäts- und/oder Selektivitätsunterschiede erfasst werden. Im Gegensatz zu den Versuchen mit 4 und 5 mmol NaOH wurde in beiden Versuchen mit jeweils 2 mmol NaOH eine deutliche Isomerisierung festgestellt (s. Abb. 5.11). Während dieser Effekt im Falle der threo-DNA weniger stark ausgeprägt war und nur zu unwesentlichen Mengen an erythro-DNA führte, wurde beim Einsatz der erythro-DNA als Substrat überwiegend die threo-Form nach Reaktionsende gefunden.

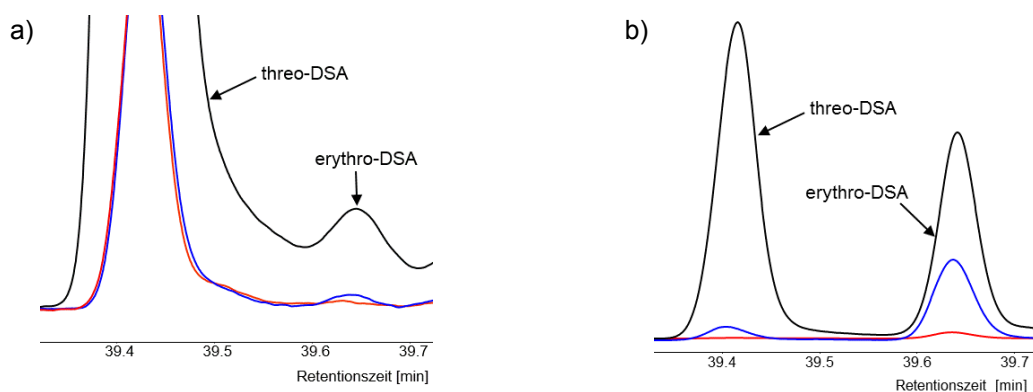


Abb. 5.11: Gaschromatogramme zur aeroben Spaltung von a) threo- und b) erythro-DNA mit 2, 4 und 5 mmol NaOH, — 2 mmol NaOH, — 4 mmol NaOH, — 5 mmol NaOH

Weitergehende Untersuchungen zur zeitlichen Nachverfolgung der Diastereomerenkonzentration während des Reaktionsverlaufs sollten Aufschluss darüber geben, ob eine Isomerisierung auch mit 5 mmol NaOH (optimale NaOH-Menge, s. Kap. 5.1.2) erfolgt oder dieser Effekt nur die Folge einer verminderten Katalysatoraktivität mit 2 mmol NaOH war. Abb. 5.12 zeigt die durch GC ermittelten Peaks aus den Versuchen zur zeitlichen Verfolgung beider diastereomeren Formen. Die dargestellten Gaschromatogramme zeigen die Probenentnahme im Abstand von fünfzehn Minuten in einem Gesamtzeitraum von einer Stunde.

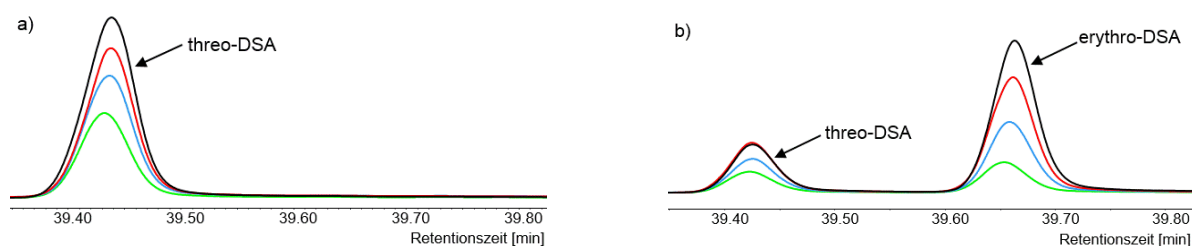


Abb. 5.12: Zeitliche Verfolgung der aeroben, goldkatalysierten Spaltung von a) threo-DNA und b) erythro-DNA, — 15 min, — 30 min, — 45 min, — 60 min

Die zeitliche Verfolgung der DSA-Spaltung enthüllte, dass eine Isomerisierung der erythro-DNA neben der eigentlichen Reaktion auch unter optimalen Reaktionsbedingungen (80 °C, Edukt/NaOH-Verhältnis 1:5, 0,2 mol% Au, 5 bar O₂) an einem sehr aktiven Goldkatalysator tatsächlich stattfindet. Überraschenderweise konnte beim Einsatz der threo-DNA als Substrat

unter identischen Reaktionsbedingungen kein Signal der erythro-Form in den Gaschromatogrammen detektiert werden, obwohl davon auszugehen ist, dass sich auch hier ein Gleichgewicht ausgehend von threo-DSA einstellen müsste. Diese Tatsache lässt die Vermutung zu, dass die threo-Isomerisierung langsamer oder mit der gleichen Geschwindigkeit verläuft wie die entstandene erythro-DSA am Goldkatalysator gespalten wird. Womöglich kann die ursprüngliche threo-DSA nur sehr langsam oder gar nicht am Goldkatalysator aerob gespalten werden, so dass eine kontinuierliche Isomerisierung zur erythro-DSA für die DSA-Spaltung erforderlich sein könnte. Allem Anschein nach wird aber die erythro-DSA bevorzugt umgesetzt. Einen vertieften Einblick in die Konfigurationen der Diastereomere sowie die an der Katalysatoroberfläche vermutlich adsorbierten Konformere bietet Kap. 5.2.6.

Aufgrund der Tatsache, dass in den Experimenten zur zeitlichen Verfolgung beider Diastereomere keine Proben direkt vor Reaktionsbeginn ($t = 0$) entnommen wurden, kam die Frage auf, ob eine Isomerisierung erst während der eigentlichen Reaktion unter Sauerstoff oder bereits während der Aufheizphase unter Ar-Atmosphäre erfolgt. Zusätzlich musste geklärt werden, ob die Anwesenheit des Goldkatalysators zwingend notwendig ist oder eine Isomerisierung ohne Katalysator bzw. bereits am Trägermaterial zu verzeichnen ist. Die Gaschromatogramme dieser Versuchsreihe sind in der nachfolgenden Abb. 5.13 dargestellt.

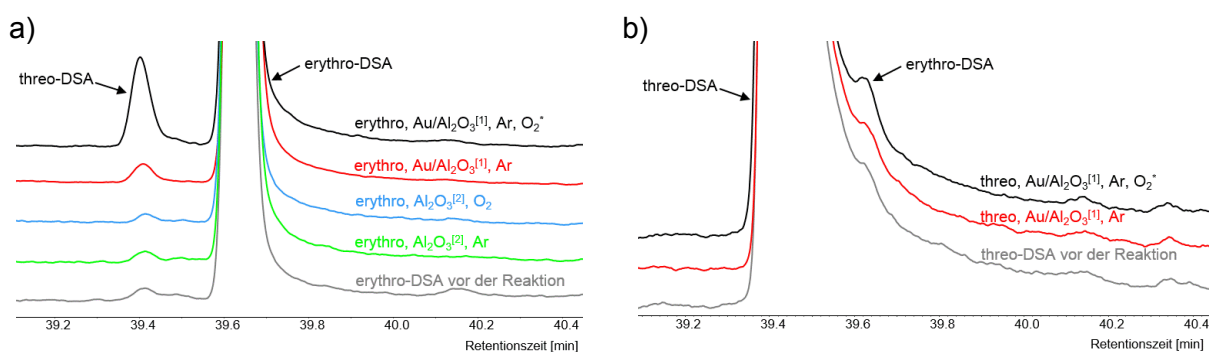


Abb. 5.13: Bedingungen zur Isomerisierung von erythro- und threo-DSA

(Reaktionsbedingungen: 0,1 mmol DSA, 2,0 mL H₂O, 0,5 mmol NaOH, 80 °C, 260 min, 5 bar Ar oder O₂, ^[1]: 0,2 mol% Au (Au/Al₂O₃-4), ^[2]: 6,5 mg Al₂O₃, *: gelöster Sauerstoff in der eingesetzten NaOH-Lösung)

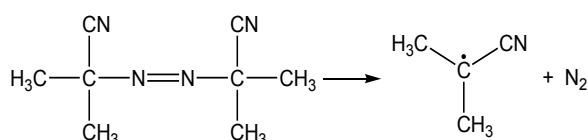
Wie aus Abb. 5.13 a klar hervorgeht, erfolgte in Abwesenheit des Goldkatalysators und des Sauerstoffs nur eine geringfügige und kaum messbare Isomerisierung. Um die Notwendigkeit von Sauerstoff zur Isomerisierung zu demonstrieren, wurden Versuche in einer NaOH-Lösung durchgeführt, die einen geringen Gehalt an gelöstem Sauerstoff enthielt. Erythro-DSA isomerisierte zur threo-Form mit einer beachtlichen Reaktionsrate, wenn sowohl Goldkatalysator als auch Sauerstoff in der Reaktionslösung anwesend waren. Der gleiche Effekt konnte auch während der Isomerisierung von threo-DSA verzeichnet werden, allerdings nur bei einer sehr geringen O₂-Verfügbarkeit, aus der keine merkliche DSA-Spaltung resultieren kann.

Demzufolge muss der hier vorliegende Reaktionsmechanismus der aeroben Spaltung einen Teilschritt enthalten, der die Isomerisierung der Diastereomere am Goldkatalysator ermöglicht. Da offenbar auch Sauerstoff zur Isomerisierung gebraucht wird, muss die Isomerisierung höchstwahrscheinlich über eine bereits oxidierte Spezies verlaufen.

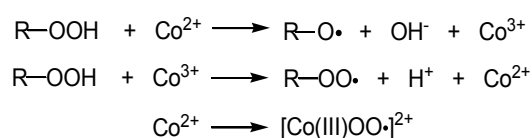
5.2.3 Verwendung von Radikalinitiatoren und Radikalfängern

Um zu untersuchen, ob die oxidative Spaltung von DSA über einen radikalischen Reaktionsmechanismus verläuft oder eine radikalische Autoxidation als Konkurrenzreaktion zu erwarten ist, erfolgten gezielte Experimenten unter Zugabe von Radikalfängern wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal (TEMPO) und Hydrochinon. Zusätzlich wurde erforscht, ob unter Einsatz von Radikalkettenstartern wie Azobisisobutyronitril (AIBN) und Cobalt(II)nitrat unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen Radikalreaktionen initiiert oder beschleunigt werden können und zu welchem Produktspektrum diese Reaktionen schließlich führen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der Einsatz von Radikalkettenstartern und Radikalfängern in einer wässrigen NaOH-Lösung bis dato noch nicht in der Literatur beschrieben wurde. Eine Übersicht über die verwendeten Radikalinitiatoren und -fänger sowie die Entstehung der aktiven Radikalspezies bietet Abb. 5.14.

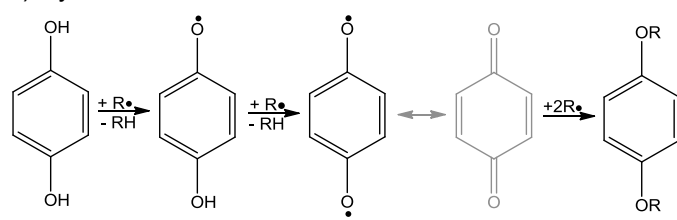
a) Azobisisobutyronitril (AIBN)



b) Co(II)-Salze



c) Hydrochinon



d) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal (TEMPO)

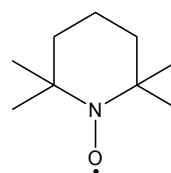


Abb. 5.14: Eingesetzte Radikalkettenstarter (a, b) und -fänger (c, d) [155,219-223]

Bei der Verwendung von AIBN in der aeroben Spaltung von DSA konnte kein Eduktumsatz bei einer Wiederfindungsrate von ~100 % verzeichnet werden. Die Betrachtung der Reaktionslösung nach beendeter Reaktion offenbarte, dass während der Reaktion oder bereits während der Temperierung auf 80 °C unter Ar-Atmosphäre das gesamte Gold vom Trägermaterial abgelöst wurde, so dass nach einer Reaktionszeit von 260 min nur noch der Träger

Al_2O_3 in der Suspension vorlag. Fotos vor und nach der Reaktion, die in Abb. 5.15 a zu finden sind, dokumentieren diese Beobachtung.

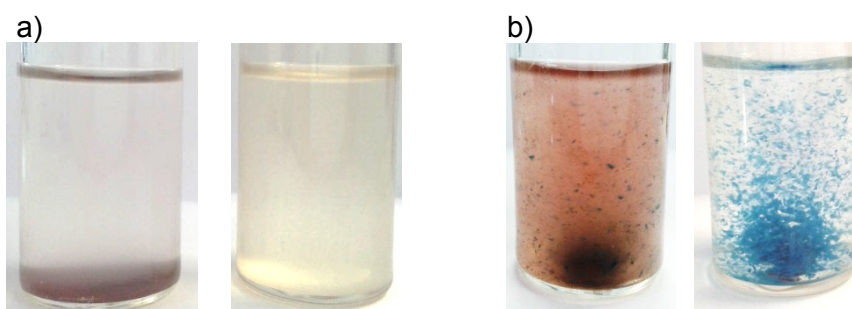


Abb. 5.15: Resultierende Reaktionslösungen nach Zugabe von a) AIBN (links: vor der Reaktion, rechts: nach 260 min Reaktionszeit) und b) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (links: Reaktionsansatz, rechts: blaues $\text{Co}(\text{II})$ -Hydroxid ausgefallen aus der verwendeten 0,25 M NaOH -Lösung)

Vermutlich ist das aus noch unerklärlichen Gründen verursachte Goldleaching in Anwesenheit von AIBN der Grund für die nicht eingetretene Umsetzung des Substrats. Die Wiederholung dieses Versuches führte zu dem gleichen und somit reproduzierbaren Ergebnis. Folglich ist AIBN nicht geeignet als Radikalkettenstarter unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen.

Dahingegen hat die DSA-Spaltung in Anwesenheit eines $\text{Co}(\text{II})$ -Salzes zu den bereits identifizierten Produkten AA (37 %), PA (37 %), CA (10 %) und SA (13 %) bei einem Eduktumsatz von 85 % geführt. Die unvollständigen Wiederfindungsraten in Höhe von 63 % zeigen aber eindeutig auf, dass neben den mittels GC detektierten Spaltprodukten auch noch weitere Nebenprodukte in erheblichen Ausbeuten von insgesamt 37 % entstanden sein müssen. Auch durch gezielte Analysen der Reaktionslösung mittels NMR und MS/ESI konnten keine weiteren Nebenprodukte entdeckt werden. Deswegen muss von der Bildung höhermolekularer Verbindungen mit Molmassen ≥ 1000 ausgegangen werden, da diese mit Hilfe des verwendeten MS-ESI-Gerätes nicht mehr erfasst werden können. Zur Aufklärung solch komplexer Molekülstrukturen wären Analysetechniken wie z.B. MALDI-TOF MS (engl. matrix assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry [224]) nötig, die zur Anfertigung dieser Arbeit leider nicht zur Verfügung standen. Des Weiteren wäre aber auch die Bildung kleinerer (C2)-Spaltprodukte denkbar, deren Signale in den Gaschromatogrammen unterhalb des Lösungsmittelsignals liegen würden und somit nicht zu finden wären. Es konnte durch den Einsatz von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ nicht geklärt werden, ob die im direkten Vergleich zum Referenzversuch (65 % AA, 67 % PA, 97 % DSA-Umsatz) niedrigeren C9-Produktausbeuten die Folge einer tatsächlich vorliegenden radikalischen Konkurrenzreaktion sind oder der Goldkatalysator durch die Bildung und gegebenenfalls Adsorption von $\text{Co}(\text{II})\text{OH}_2$ deaktiviert wird. Die Bildung des feinen, blauen, schwerlöslichen Niederschlages von $(\text{Co}(\text{OH})_2$ [48]) nach Zugabe des $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ zur Reaktionssuspension wird in Abb. 5.15 b de-

monstriert. Durch die festgestellte Inhibierung kann auch eine Radikalbeteiligung am Mechanismus der DSA-Spaltung nicht gänzlich ausgeschlossen werden, obgleich durch den Einsatz geringer Mengen von Co(II)-Salzen eher eine Beschleunigung der radikalischen Reaktion zu erwarten wäre. Höhere Konzentrationen an Co(II)-Salzen können aber durchaus auch eine inhibierende Wirkung auf einen radikalischen Oxidationsschritt haben, da diese die entstandenen Peroxylradikale (s. Abb. 5.14 b) zu den entsprechenden Alkylperoxyanionen nach Gleichung 6 reduzieren können [221].



Der Einsatz der Radikalfänger TEMPO und Hydrochinon führte zu unterschiedlichen und nicht eindeutigen Ergebnissen. Die Anwesenheit von Hydrochinon in der aeroben Spaltung von DSA führte zu keinerlei Umsatz des Substrates (Wiederfindungsrate: ~100 %). Da beim Lösungsvorgang des Hydrochinons in der wässrigen NaOH-Lösung bereits das Eintreten einer Färbung (orange Lösung) zu beobachtet war, die in reinem dest. Wasser (farblose Lösung) nicht auftrat, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die Verbindung bereits vor der Reaktion in die deprotonierte (Phenoxid-Ion [219]) und teilweise auch durch Luftsauerstoff oxidierte Form überführt wurde. Die Farben der Reaktionsansätze vor und nach der Reaktion in Anwesenheit von Hydrochinon (a) und TEMPO (b) sind in Abb. 5.16 zu sehen.

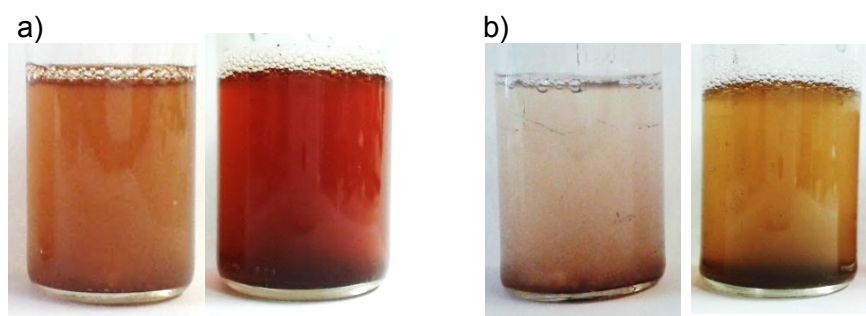


Abb. 5.16: Resultierende Reaktionslösungen nach Zugabe von a) Hydrochinon (links: vor der Reaktion, rechts: nach 260 min Reaktionszeit) und b) TEMPO (links: vor der Reaktion, rechts: nach 260 min Reaktionszeit)

Das Experiment mit TEMPO zeigte eine geringe Inhibierung von bis zu 7 % bezogen auf den DSA-Umsatz. Allerdings wurde auch hierbei eine Farbänderung der Reaktionssuspension nach beendeter Reaktion beobachtet. Da nicht eindeutig bewiesen werden kann, welche Spezies der eingesetzten Radikalfänger tatsächlich in der NaOH-Lösung vorliegt und ob diese auch noch unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als Radikalfänger fungiert, wäre eine ausführliche Diskussion der erhaltenen Resultate sowie jegliche Aussage darüber, ob ein radikalischer Mechanismus vorliegt oder nicht, haltlos und rein spekulativ.

Auch wenn radikalische Reaktionen in der DSA-Spaltung nicht experimentell widerlegt werden konnten, führt die Tatsache, dass neben den C9-Hauptprodukten und C8-Nebenprodukten keine weiteren, kurzkettigen Spalt- oder Zersetzungsprodukte gefunden wurden, zu der Annahme, dass der Reaktionsweg über α -Hydroxyketone (9(10)-Hydroxy-10(9)-Oxostearinsäure, HK) und/oder Diketone (9,10-Dioxostearinsäure, DK) als Zwischenprodukte verlaufen könnte und nicht bevorzugt ein oxidativer Kettenabbau oder eine Überoxidation als Nebenreaktionen zu erwarten sind.

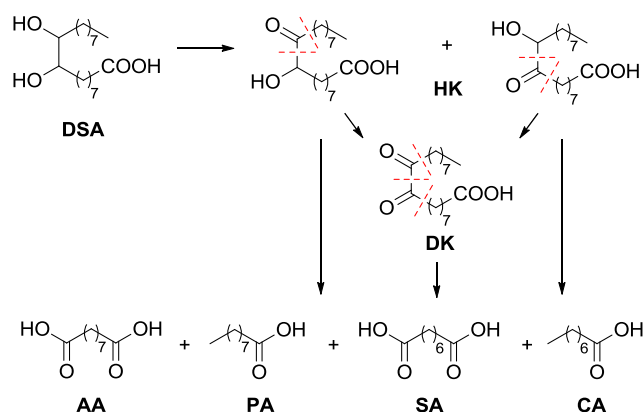


Abb. 5.17: Postulierter Reaktionsweg

In Analogie zu dem postulierten Reaktionsweg aus Abb. 5.17 konnte Adipinsäure in hohen Ausbeuten durch die regioselektive katalytische Spaltung von 2-Hydroxycyclohexanon synthetisiert werden [225]. Diketone wurden bei der Glykoloxidation am gold- und silberbeschichteten Drahtgewebe erhalten [226]. Des Weiteren berichteten bereits 1997 Warwel und Rüschen gen. Klaas [175] über die Entstehung von sowohl C(n)- als auch C(n-1)-Produkten aus Ketofettsäureestern.

Weiterführende Untersuchungen bezüglich der vermuteten Intermediate HK und DK in der goldkatalysierten, aeroben Spaltung von DSA werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

5.2.4 Einsatz von Hydroxyketon und Diketon als Substrat

Um die Bildung reaktiver Intermediate in der aeroben DSA-Spaltung erforschen zu können, wurde der Einsatz *in situ* spektroskopischer Methoden erwogen. Aufgrund der Verwendung eines heterogenen Goldkatalysators war die *in-situ*-NMR-Technik jedoch nicht realisierbar. Um die Eignung des Reaktionssystems für Messungen mit gekoppelten *in-situ*-Methoden bestehend aus FTIR-ATR / UV-vis / Raman-Spektroskopie [227] zu überprüfen, wurden zuvor ATR-IR-Messungen der festen Reinsubstanzen (DSA, HK, DK) sowie einer Reaktionslösung (1 mmol DSA, 2 mmol NaOH, 20 mL H₂O) durchgeführt. Die erhaltenen ATR-IR-Spektren werden in Abb. 5.18 gezeigt.

Es konnte festgestellt werden, dass aufgrund der niedrigen Eduktkonzentration und der wässrigen NaOH-Lösung als Reaktionsmedium der Einsatz der IR-Spektroskopie zur mechanistischen Aufklärung nicht anwendbar ist, da lediglich die breiten Banden des Wassers (1630–1615 cm^{-1} : H-O-H-Deformationsschwingung, 3600–3200 cm^{-1} : -OH-Valenzschwingung [228]) und nicht die Hydroxyl- oder Carbonylbanden des Substrates in der Reaktionslösung zu sehen sind.

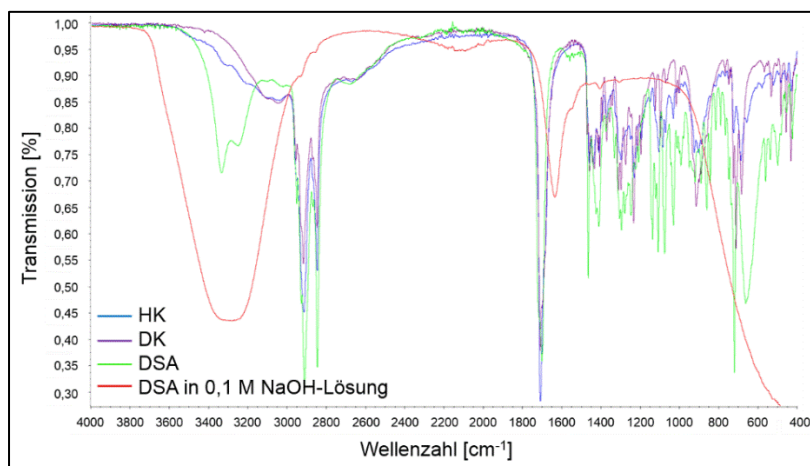


Abb. 5.18: ATR-IR-Spektren von HK, DK, DSA und einer threo-DISA-Reaktionslösung

Aus diesem Grunde wurden die gemäß Lit. [206] und [207] synthetisierten HK und DK als Substrate in der aeroben Spaltung (0,1 mmol Edukt, 0,2 mol% Au, 0,5 mmol NaOH, 2,0 mL H_2O , 80 °C, 260 min, 5 bar O_2) eingesetzt, um aufzuklären, ob auch HK und DK zu den bislang aus der DSA-Spaltung bekannten C9-Zielprodukten führen. Wie vermutet, waren die Hauptprodukte dieser Experimente AA (26–28 %) und PA (18–26 %). Die C8-Mono- und Dicarbonsäuren CA und SA wurden ebenfalls in geringeren Ausbeuten in Höhe von 1–3 % bzw. 4–9 % erhalten. Leider konnten in diesen Versuchsreihen Wiederfindungsraten von lediglich 29 % ermittelt werden. Die Analyse der Reaktionslösungen mittels MS-ESI zeigte neben den Signalen für AA, PA, CA und SA auch Signale höhermolekularer Verbindungen insbesondere den Molpeak $[\text{M}-\text{H}]^-$ 605,445. Die Bestimmung der Summenformel $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_7$ dieser Verbindung führte schließlich zu der Annahme, dass eventuell ein Dimer des Diketons aus der oxidativen Spaltung des DK und des HK resultiert. Die Bildung höhermolekularer Nebenprodukte erst während der eigentlichen Messung der Reaktionslösungen kann gänzlich ausgeschlossen werden, da bei MS-ESI-Messungen beider Reinsubstanzen (s. Anhang S. J) der beschriebene Molpeak $[\text{M}-\text{H}]^-$ 605,445 nicht vorzufinden war. Die Oligomerisierung als Nebenreaktion ist möglicherweise durch die hohen Konzentrationen der äußerst reaktiven Hydroxyketone und Diketone während der oxidativen Spaltung zu erklären. Es ist aber davon auszugehen, dass die am Katalysator vorliegenden Konzentrationen der intermediär gebildeten HK und DK um ein Vielfaches geringer sind, so dass eine Oligomerisierung dieser Verbindungen in der zu untersuchenden DSA-Spaltung nicht in

diesem Maße auftreten dürfte. Da eine Vergleichssubstanz des vermuteten Dimeren leider nicht vorlag, war eine weiterführende, quantitative Analytik an dieser Stelle nicht möglich. Einen vertieften Einblick in die Bildung höhermolekularer Nebenprodukte der DSA-, DK- und der HK-Spaltung, mögliche Molekülstrukturen sowie reaktionsmechanistische Aspekte bietet Kap. 5.2.6.

5.2.5 Isotopenmarkierung mit $^{18}\text{O}_2$ und in einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung

Zur Klärung der Herkunft der Sauerstoffatome, die zur Synthese von AA und PA mittels goldkatalysierter DSA-Spaltung gebraucht werden, und zur Beantwortung der Frage, ob NaOH lediglich die Funktion eines Neutralisators der während der Reaktion gebildeten Mono- und Dicarbonsäuren hat oder auch direkt am Reaktionsmechanismus beteiligt ist, wurden Markierungsversuche mit $^{18}\text{O}_2$ als Oxidationsmittel sowie in einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung als Solvens durchgeführt. Die resultierenden Isotopenmuster der Zielprodukte AA und PA wurden mittels MS-ESI bestimmt und sind in Abb. 5.19 und 5.20 dargestellt. Die exakten Molmassen der Isotopenpeaks, die in den Grafiken nur bis zur dritten Nachkommastelle angegeben werden, entsprechen in der nachfolgenden Diskussion jeweils dem Molpeak $[\text{M}-\text{H}]^-$. Es sei darauf hingewiesen, dass die Abweichung der ermittelten Molmassen von den theoretischen Werten unter Berücksichtigung aller in diesem Kapitel präsentierten MS-ESI-Resultate max. 2,87 ppm betrug und somit in den Fehlergrenzen des Gerätes (3 ppm) lag.

Die Markierungsversuche zeigten, dass ^{18}O -Atome sowohl bei Gebrauch von $^{18}\text{O}_2$ als auch unter Verwendung des ^{18}O -markierten Lösungsmittels in den C9-Hauptprodukten vorzufinden sind.

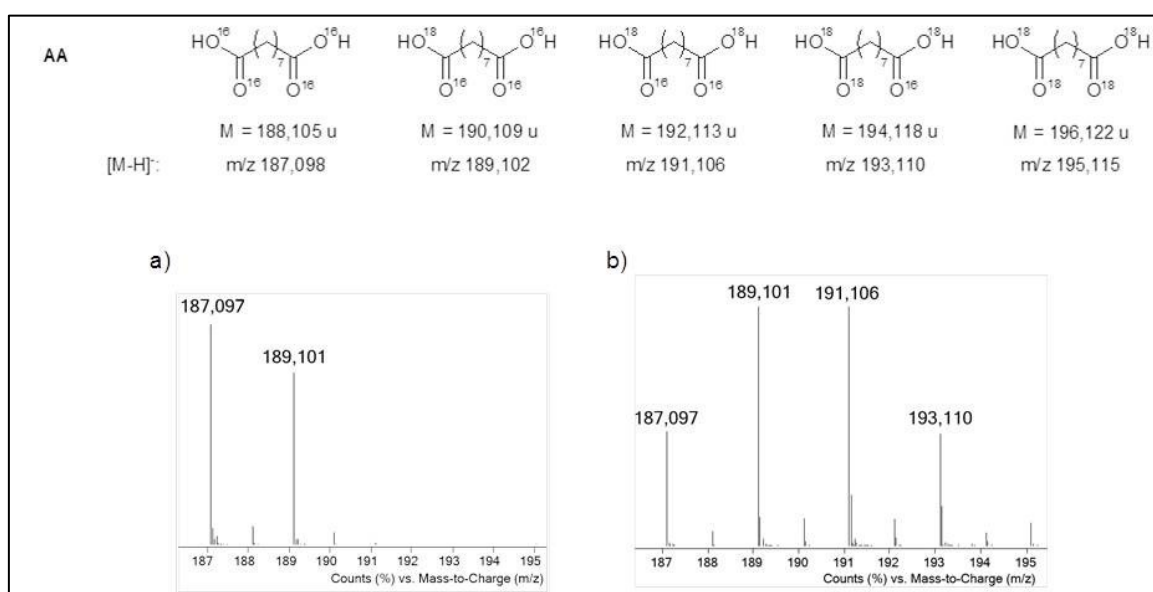


Abb. 5.19: Mittels MS-ESI ermittelte Isotopenmuster der AA unter Verwendung von a) $^{18}\text{O}_2$ und b) $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$

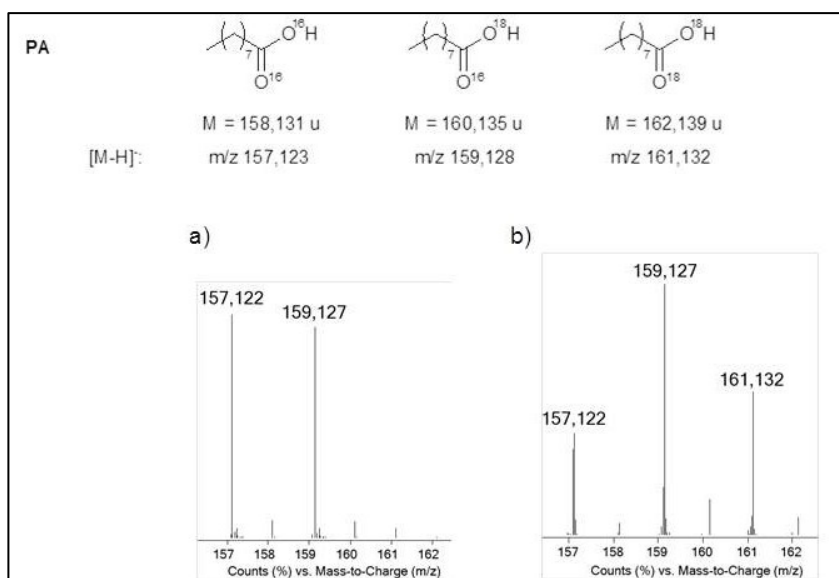


Abb. 5.20: Mittels MS-ESI ermittelte Isotopenmuster der PA unter Verwendung von a) $^{18}\text{O}_2$ und b) $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$

Die unterschiedlichen ^{18}O -Quellen hatten einen signifikanten Einfluss auf die Isotopenmuster. Während der Einsatz des markierten Oxidationsmittels lediglich zu ^{16}O - und einfach ^{18}O -markierten Produkten im Verhältnis $\sim 1:1$ führte, dominierte bei den Versuchen in $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ eine einfache bis mehrfache Insertion des ^{18}O -Atoms im PA- und AA-Molekül.

Um zu erforschen, ob die beobachtete Mehrfachinsertion in der $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung nur durch einen OH-Gruppenaustausch (^{16}OH gegen ^{18}OH) in den Carboxylgruppen hervorgerufen wurde, wurden jeweils das Substrat DSA sowie das Zielprodukt AA in der ^{18}O -markierten NaOH-Lösung unter Ar-Atmosphäre bei 80°C für 260 min gerührt. Die aus dem OH-Gruppenaustausch erhaltenen Isotopenmuster sind in Abb. 5.21 zu finden.

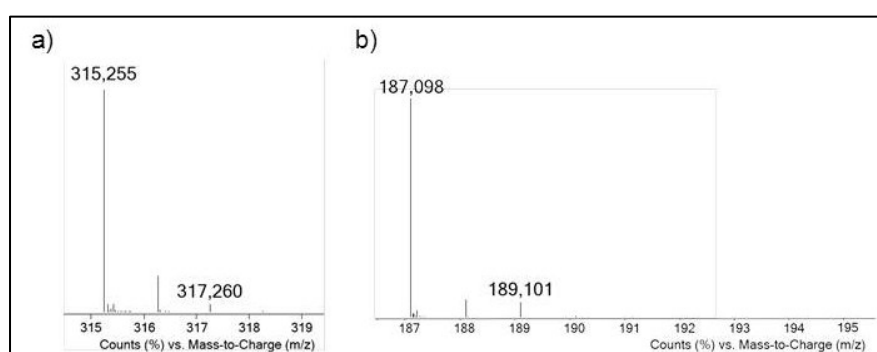


Abb. 5.21: Isotopenmuster aus den Experimenten zum OH-Gruppenaustausch von a) DSA und b) AA

Die dargestellten Isotopenmuster belegen, dass ein OH-Gruppenaustausch sowohl im eingesetzten Substrat als auch im Zielprodukt zu einer geringfügigen Anreicherung des jeweils einfach ^{18}O -enthaltenden $[\text{M}-\text{H}]^-$ -Isotops (AA: $m/z \ 189,101$ und DSA: $m/z \ 317,260$) führte. Die aerobe Spaltung der bereits vor Reaktionsstart ^{18}O -markierten DSA würde ausgehend von

einem vollständigen Umsatz und einer Selektivität von 100 % lediglich zu ~4 % der einfach ^{18}O -markierten AA führen. Zudem bringt der Vergleich des hierbei erhaltenen Isotopenmusters von AA mit dem Isotopenmuster aus der goldkatalysierten, aeroben ($^{16}\text{O}_2$) Spaltung von DSA in $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ (s. Abb. 5.19 b) zum Vorschein, dass die während der Reaktion beobachtete Mehrfachinsertion von ^{18}O -Atomen in AA nicht durch einen OH-Gruppenaustausch erklärt werden kann, was auf die aktive Beteiligung der Lösungsmittel-Additiv-Kombination am Reaktionsmechanismus schließen lässt.

Um zeitabhängige Veränderungen der gebildeten Isotope verfolgen zu können und somit Anhaltspunkte zum Reaktionsmechanismus zu erlangen, erfolgten zusätzliche Markierungsversuche zur zeitlichen Entwicklung der Isotopenmuster. Da die resultierenden Isotopenpeaks der AA intensiver als die der PA waren und somit eine präzisere Analytik ermöglichten, basiert die nachfolgende Diskussion auf MS-ESI-Messungen der AA. Die Resultate dieser Versuchsreihe werden in Abb. 5.22 präsentiert.

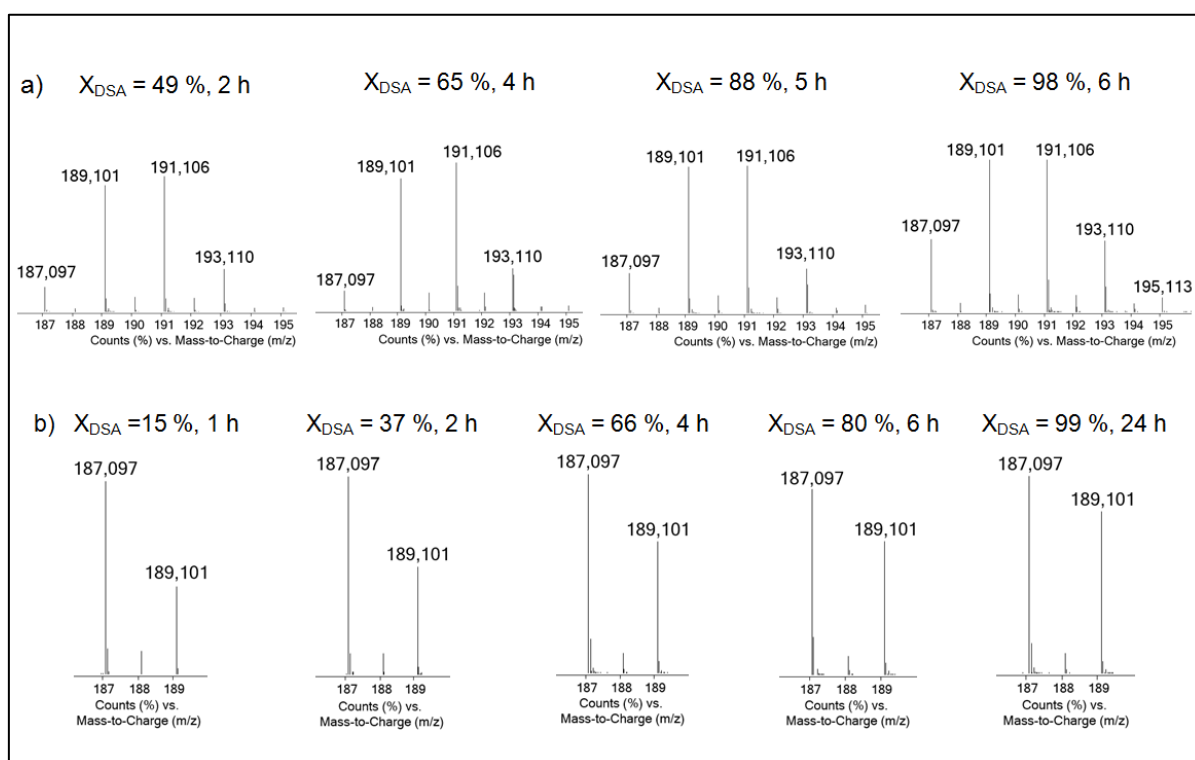


Abb. 5.22: Zeitliche Entwicklung der Isotopenmuster von AA unter Verwendung von a) $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ als Solvens und b) $^{18}\text{O}_2$ als Oxidationsmittel

Wie in der obigen Abb. 5.22 a zu sehen ist, wurden in der aeroben Spaltung von DSA in einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung und mit $^{16}\text{O}_2$ als Oxidationsmittel unabhängig von Reaktionszeit und Umsatz die gleichen Isotope der AA erhalten. Bei genauerer Betrachtung der ermittelten Isotopenmuster ist eine Intensitätszunahme des Isotops 187,097 ($4 \times ^{16}\text{O}$) mit steigendem Umsatz ab 65 % zu erkennen. Die Isotope 193,110 ($3 \times ^{18}\text{O}$ und $1 \times ^{16}\text{O}$) und 195,113 ($4 \times ^{18}\text{O}$)

weisen zwar nach 6 h und einem nahezu vollständigen Umsatz höhere Intensitäten als in den vorherigen Proben auf, allerdings ist während des gesamten Reaktionsverlaufs bis 88 % DSA-Umsatz eine gleichbleibende Intensität dieser Isotope zu erkennen. Eine genaue Erklärung für diesen Sachverhalt wird anschließend in der Vorstellung des Reaktionsmechanismus gegeben.

Die MS-ESI-Spektren des zeitlichen Reaktionsverlaufs unter Einsatz von $^{18}\text{O}_2$ (Abb. 5.22 b) zeigten einen kontinuierlichen Intensitätsanstieg des einfach ^{18}O -markierten AA-Isotops 189,101 mit steigendem Umsatz. Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten ($[\text{M-H}]^-$ 189,101 / $[\text{M-H}]^-$ 187,097) der vorliegenden AA-Isotope, das in der nachfolgenden Abb. 5.23 präsentiert wird, ist ein linearer Anstieg im Bereich zwischen 15–99 % Umsatz erkennbar.

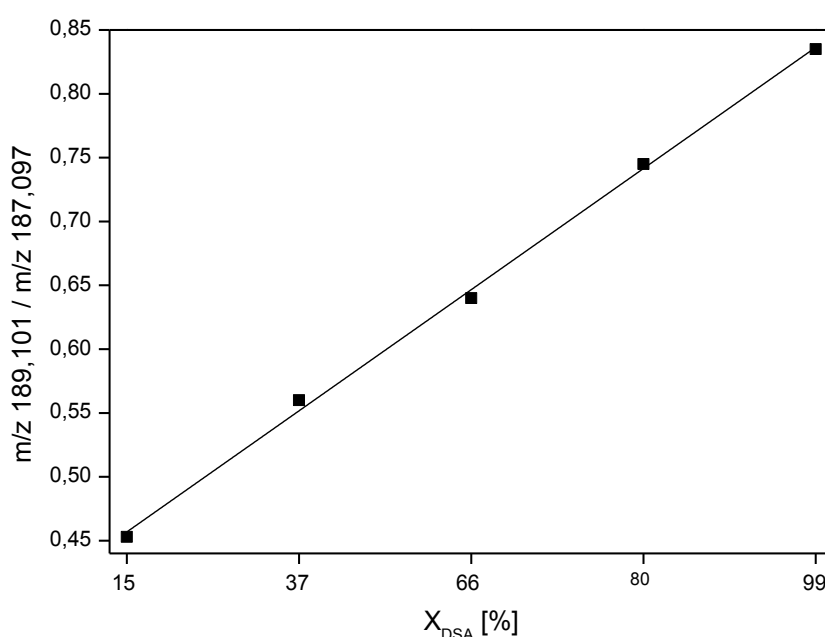


Abb. 5.23: Verhältnis der $[\text{M-H}]^-$ -Isotope ($m/z\ 189,101 / m/z\ 187,097$) in Abhängigkeit vom DSA-Umsatz

Unter Berücksichtigung aller bisher erhaltenen Resultate (s. Kap. 5.2.1–5.2.5) wird der nachfolgend präsentierte Mechanismus der oxidativen Dehydrierung, der bereits von Baiker und Mitarbeitern [229] in der Alkoholorxidation an heterogenen Pt-Katalysatoren intensiv erforscht wurde, für die aerobe DSA-Spaltung am Goldkatalysator postuliert.

5.2.6 Mechanismus der DSA-Spaltung und vermutliche Nebenreaktionen

Der detaillierte Mechanismus der oxidativen Dehydrierung von DSA am Goldträgerkatalysator ist in Abb. 5.24 dargestellt.

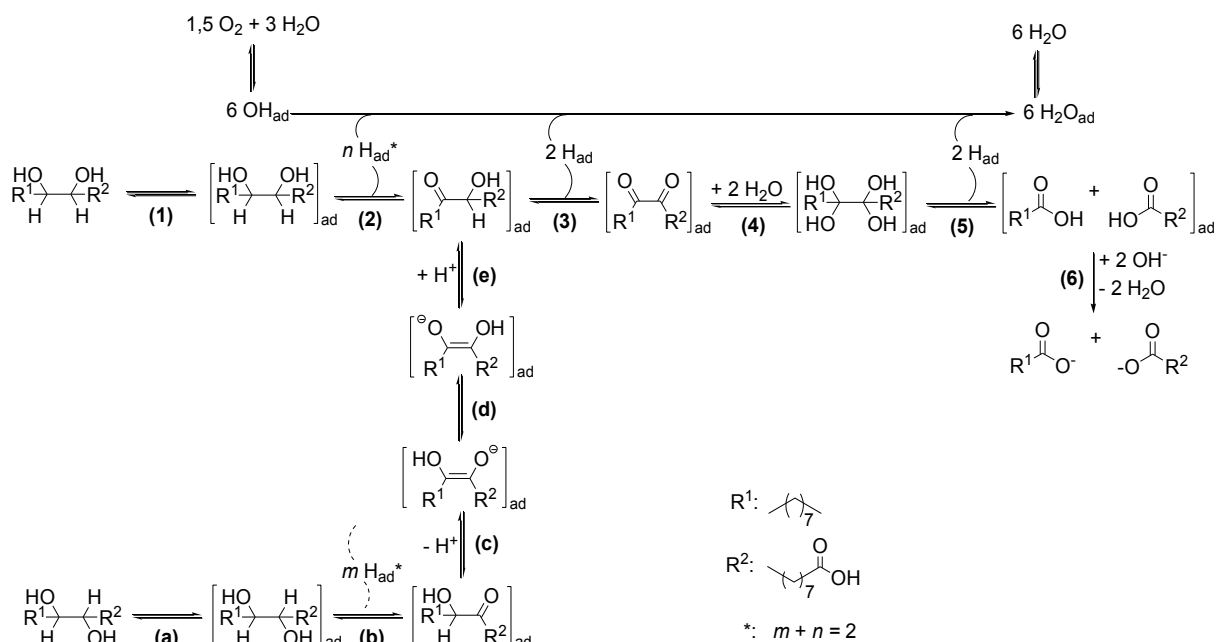


Abb. 5.24: Vermuteter Mechanismus zur oxidativen Dehydrierung von DSA

Gemäß dem postulierten Reaktionsmechanismus erfolgt zunächst die Adsorption des DSA-Moleküls an der Katalysatoroberfläche (Schritt **(1)** in Abb. 5.24). Die Bildung eines Alkoholats im basischen Reaktionsmedium [230] sowie die Adsorption an elektropositiveren Goldatomen, die als Lewis-saure Zentren fungieren und zur Entstehung einer Au-Alkoholat-Spezies führen [214], wurden bereits in der Literatur vorgestellt.

Eine nachfolgende H-Abstraktion **(2)–(3)** führt schrittweise zur Entstehung des Hydroxyketons und Diketons als reaktive Intermediate. Es wird in der Literatur noch diskutiert, ob der C-H-Bindungsbruch als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt [231] unter Adsorption eines Wasserstoffatoms oder entlang eines (β)-Hydrid-Transfers zum Gold [214,229,231] erfolgt. Aus der anschließenden Addition von Wasser **(4)** resultiert eine Tetrahydroxyspezies, die nicht stabil ist und sich somit leicht unter erneuter H-Abspaltung **(5)** zu den C9-Mono- und Dicarbonsäuren zersetzt. AA und PA werden schließlich von der Katalysatoroberfläche desorbiert und durch das umgebende Medium (wässrige NaOH-Lösung) irreversibel deprotoniert **(6)**. Die Rolle des molekularen Sauerstoffs ist folglich nicht die Oxidation des Alkohols, sondern die oxidative Entfernung der Wasserstoffatome unter Bildung von Wasser, das über eine auf der Goldoberfläche adsorbierte OH-Spezies entsteht. Die Wichtigkeit dieser Hydroxyl-Gruppen in dem vorliegenden Mechanismus wurde von Ide und Davis [230] anhand von DFT-Kalkulationen [232] zur Oxidation von Ethanol in Wasser erläutert. Sie konnten zeigen, dass die co-adsorbierte OH-Spezies auf der Goldoberfläche als Brönstedt-Base fungiert und somit die Alkoholat-Bildung erleichtert. Des Weiteren wurde eine Erniedrigung der Aktivierungsbarriere um ca. 74 % für den β -C-H-Bindungsbruch im Ethanolmolekül [232] in Anwesenheit dieser Spezies berechnet.

Die Verwendung von $^{18}\text{O}_2$ soll gemäß Lit. [80,232] nicht zur Bildung ^{18}O -markierter Produkte führen, da lediglich Wasser als O-Quelle dient. Dieser Befund konnte in Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden, da unter $^{18}\text{O}_2$ ein kontinuierlicher Anstieg der einfach ^{18}O -markierten AA resultierte (s. Abb. 5.22 b). Diese Tatsache lässt sich durch die Bildung von H_2^{18}O während des Reaktionsverlaufs erklären. Da das entstandene H_2^{18}O bereits an der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegt, wird es höchstwahrscheinlich bevorzugt in Teilschritt (4) an das Diketon angelagert. Dementsprechend werden ^{16}O - und einfach ^{18}O -enthaltene AA und PA in der DSA-Spaltung synthetisiert (s. Abb. 5.19 a und 5.20 a).

Im Falle der eingesetzten Solvens-Additiv-Kombination $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ wurde neben ^{16}O -markierten Produkten hauptsächlich eine ^{18}O -Mehrfachinsertion im AA-Molekül (s. Abb. 5.19 b) und eine einfache bis zweifache Insertion im PA-Molekül (s. Abb. 5.20 b) beobachtet. Der Grund für diesen Sachverhalt liegt vermutlich in dem 1000-fachen Überschuss an ^{18}O -markierter Spezies im Verhältnis zur eingesetzten DSA. Insofern besteht die Möglichkeit einer schnellen Rückreaktion in Teilschritt (4), so dass die bereits ^{18}O -enthaltende Tetrahydroxy-Spezies zum Diketon dehydratisiert und aus der wiederholten Addition von H_2^{18}O eine ^{18}O -Mehrfachinsertion in den Spaltprodukten AA und PA resultiert. Eine ^{18}O -Mehrfachinsertion in den Produkten aus der 5-Hydroxymethylfurfural-, Ethan- und Glycerol-Oxidation in einer H_2^{18}O -Lösung als Reaktionsmedium wurde auch von Davis et al. [80] sowie Zope et al. [232] festgestellt. Sie postulieren als Ursache für dieses Phänomen ebenfalls den reversiblen Reaktionsschritt zur Bildung des geminalen Diols. Darüber hinaus kann nicht beurteilt werden, ob ein OH-Gruppenaustausch der noch an der Goldoberfläche adsorbierten Moleküle möglich ist und inwieweit dieser zur Entstehung ^{18}O -markierter Produkte beiträgt, da bislang nur ein OH-Gruppenaustausch des freien AA- und DSA-Moleküls in einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ als Lösungsmittel (s. Abb. 5.21) untersucht wurde, der allerdings nur zu sehr geringen Mengen ^{18}O -enthaltender Isotope führte.

Wie bereits aus der basenkatalysierten Epimerisierung von Zuckern [233] bekannt ist, erfolgt vermutlich auch die threo/erythro-Isomerisierung (Teilschritte (a)–(e)) ausgehend von einem Hydroxyketon bzw. dem entsprechenden Endiolat. Diese Annahme steht im Einklang mit den in Kap. 5.2.2 vorgestellten Ergebnissen, dass die Isomerisierung am Katalysator über eine bereits oxidierte Spezies verlaufen müsste. Die hierbei auftretende Keto-Enol-Tautomerie des Hydroxyketons in einer wässrigen NaOH-Lösung wurde auch in der Oxidation von Glycerol an Goldkatalysatoren [79,234,235] präsentiert. Die zeitliche Verfolgung beider Diastereomere zeigte eine eindeutige Isomerisierung der erythro-DSA, jedoch konnte beim Einsatz von threo-DSA kein Signal der erythro-Form beobachtet werden, was auf eine bevorzugte Spaltung des erythro-Diastereomers im Vergleich zur threo-Form hindeuten könnte. Um zu bewerten, ob Präferenzen der DSA-Konfigurationen während der Adsorption am Goldkatalysator vorliegen könnten, wurden 3D-Modelle der erythro- und threo-Form aus-

gehend von einer gestaffelten und verdeckten Konformation angefertigt, die in den nachfolgenden Abbildungen 5.25 und 5.26 präsentiert werden.

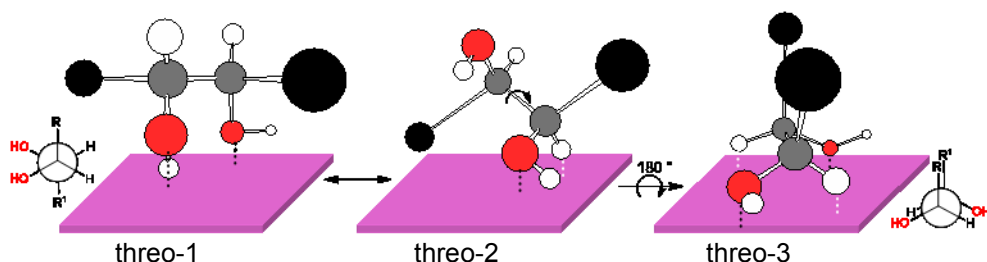


Abb. 5.25: Adsorption verschiedener threo-Konformationsisomere an der Goldoberfläche

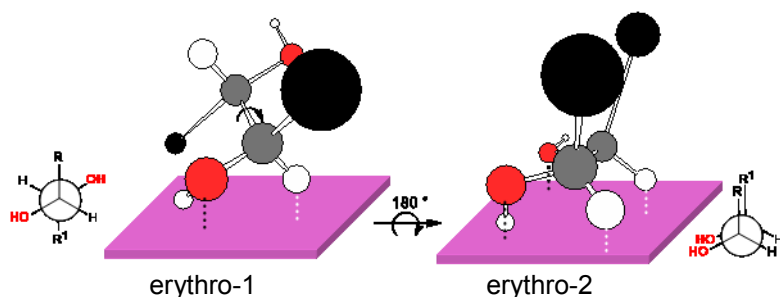


Abb. 5.26: Adsorption verschiedener erythro-Konformationsisomere an der Goldoberfläche

In Abb. 5.25 ist deutlich zu sehen, dass ausgehend von der gestaffelten Konformation (threo-1) der threo-DSA beide OH-Gruppen gleichzeitig an die Oberfläche des Goldkatalysators adsorbieren könnten. In dieser Konformation würden aber die langen, sperrigen Alkylreste weitere katalytische Aktivzentren blockieren. Zudem sind die Wasserstoffatome auf der gegenüberliegenden Seite der Hydroxyl-Gruppen und nicht in der Nähe der Goldoberfläche, so dass die β -C-H-Spaltung als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt womöglich erschwert oder überhaupt nicht ausführbar wäre. Daher kann ausgehend von einer gestaffelten Konformation unter Berücksichtigung der nachfolgenden β -H-Eliminierung jeweils nur eine OH-Gruppe an die Goldoberfläche adsorbieren (s. threo-2). Die Rotation um 180° , die zur verdeckten und sterisch etwas ungünstigeren Konformation (s. threo-3) führen würde, ermöglicht aber sowohl eine gleichzeitige Adsorption beider OH-Gruppen in anti-Stellung als auch den nachfolgenden β -H-Shift am C9- und C10-Kohlenstoffatom und würde folglich auch zur Bildung von HK und DK führen. Zudem werden hierbei auch keine weiteren, katalytisch aktiven Zentren durch die langen Alkylreste blockiert. Ähnliche Rückschlüsse können auch aus den 3D-Modellen der erythro-DSA gezogen werden. Da bei diesem Diastereomer die OH-Gruppen in der gestaffelten Konformation in anti-Stellung stehen (s. Abb. 5.26 erythro-1), ist eine gleichzeitige Adsorption beider OH-Gruppen nur in der verdeckten Konformation (s. erythro-2) möglich. Anhand dieser vereinfachten Modellvorstellung kann aber kein eindeutiger Grund für die anscheinend bevorzugte erythro-DSA-Spaltung gefunden

werden. Zur Aufklärung der tatsächlich am Katalysator vorliegenden Konfigurations- bzw. Rotationsisomere und zur Bewertung der Reaktivität beider DSA-Formen sind hochkomplexe DFT-Kalkulationen, die neben sterischen Faktoren auch die auftretenden und insbesondere nicht vorhersehbaren Oberflächeneffekte am $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator berücksichtigen, zwingend erforderlich.

Die Bildung der C8-Nebenprodukte CA und SA resultiert eventuell aus einer parallel stattfindenden Reaktion des intermediär gebildeten Diketons, die einer basenkatalysierten Hydatisierung α,β -ungesättigter Ketone [219] mit anschließender oxidativer Spaltung entsprechen könnte. Ein möglicher Reaktionsmechanismus, der schlüssig die am Katalysator stattfindenden Vorgänge beschreibt, ist in Abb. 5.27 zu finden.

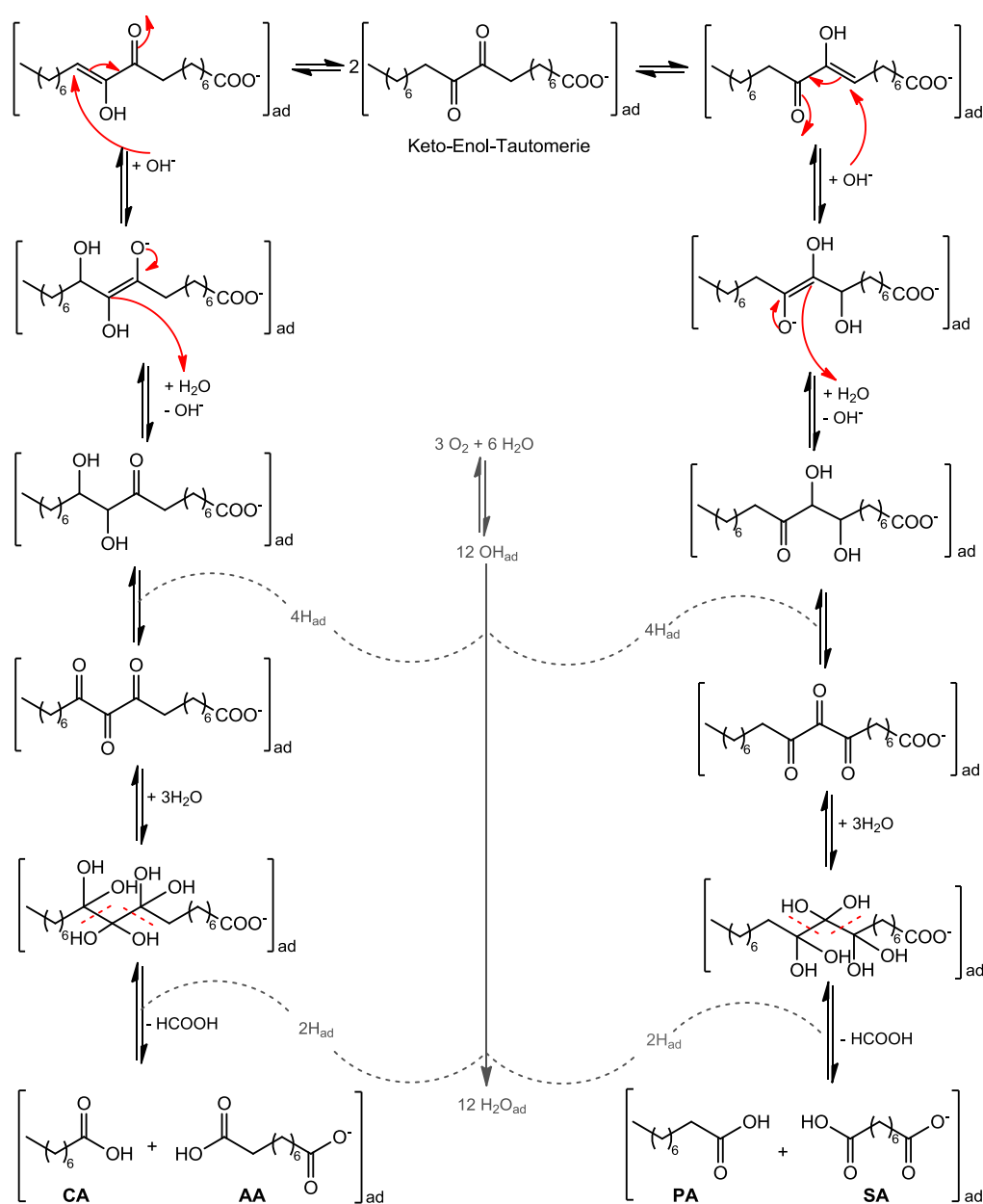


Abb. 5.27: Vermuteter Mechanismus zur Bildung der C8-Nebenprodukte CA und SA

In Abhängigkeit von der Position (C9 oder C10) der Carbonylgruppe, die in die Keto-Enol-Tautomerie einbezogen wird, werden während dieser Nebenreaktion jeweils Ameisensäure, CA und AA bzw. SA und PA als Spaltprodukte gebildet. Daher könnte diese Nebenreaktion erstmals eine Erklärung für die meist zu findenden geringen Abweichungen der Ausbeuten an AA und PA in der oxidativen DSA-Spaltung bieten.

Neben den bereits identifizierten C8-Nebenprodukten CA und SA wurde in der DSA-Spaltung unter Einsatz höherer NaOH-Mengen und Goldbeladungen sowie in der DK- und HK-Spaltung auch die Bildung höhermolekularer Nebenprodukte vermutet und teilweise auch nachgewiesen. Insbesondere der Molpeak $[M-H]^-$ 605,445 stach in den MS-ESI-Messungen deutlich heraus. Einen Überblick über die Molmassen und Summenformeln weiterer und bislang nur mittels MS-ESI detektierbarer Nebenprodukte sowie Strukturvorschläge bietet Abb. 5.28. Aufgrund der Tatsache, dass die Molpeaks der vermuteten Nebenprodukte eine sehr geringe Intensität aufweisen (s. Abb. 5.28), konnte eine exakte Übereinstimmung der theoretischen und tatsächlich gefundenen Molmassen überwiegend nur bis zur zweiten Nachkommastelle festgestellt werden.

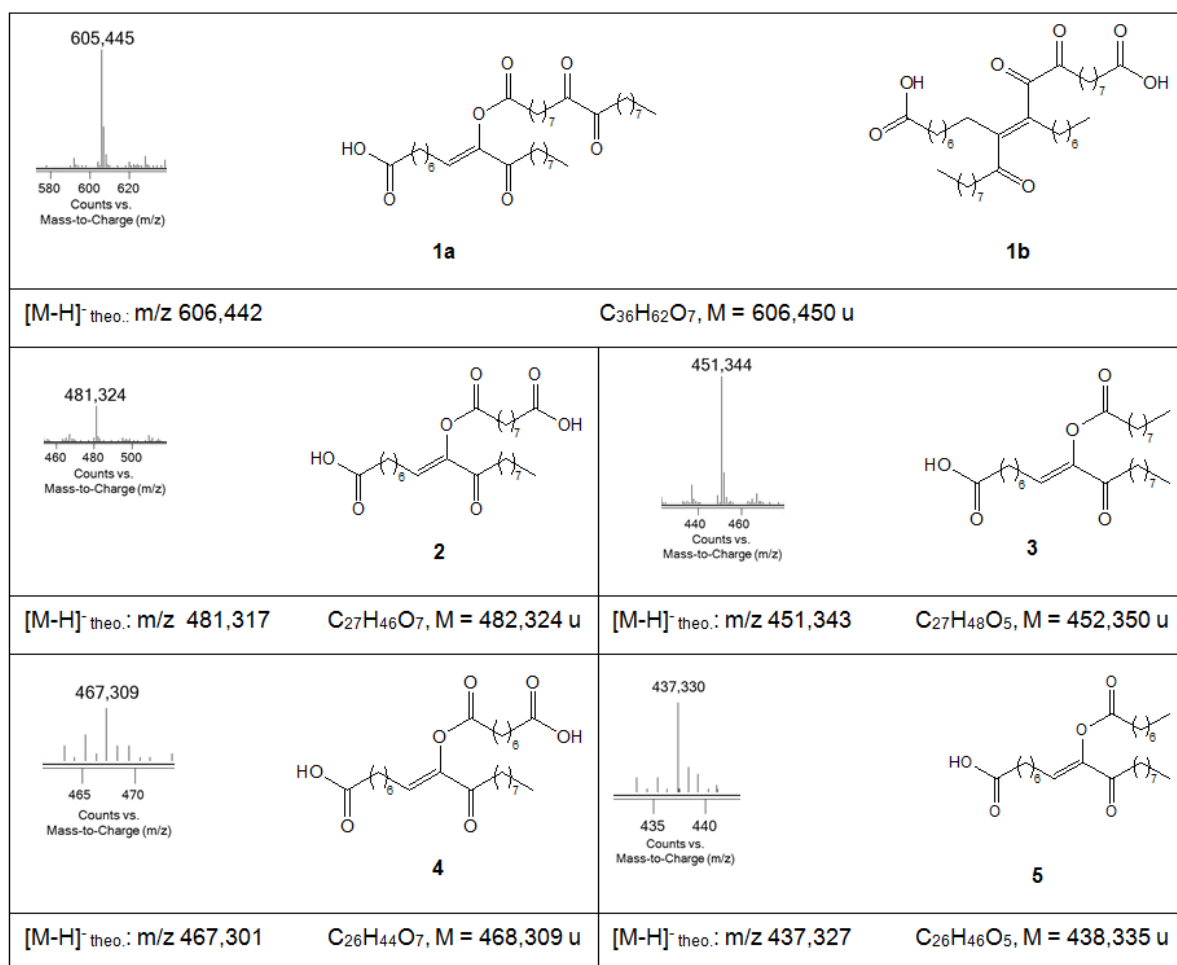


Abb. 5.28: Höhermolekulare Nebenprodukte der aeroben DSA-Spaltung

Es kann trotz Einsatz modernster Analysemethoden nicht bewiesen werden, ob und nach welchem Mechanismus die aufgezeigten Verbindungen entstehen, doch anhand der vorliegenden Reaktionsbedingungen (basisches Milieu, 80 °C) ist die Möglichkeit einer baseninduzierten Veresterung [219] z.B. zweier Diketone (Molekül **1a**) oder der entstandenen C9-Zielprodukte sowie C8-Nebenprodukte mit einem DK-Intermediat, die zur Entstehung der Moleküle **2–5** führen könnte, gegeben. Des Weiteren wäre zur Bildung von **1b** eine Aldolkondensation [219] unter Beteiligung zweier DK-Moleküle durchaus vorstellbar. Um sicherzustellen, dass die hier vorgestellten, vermuteten Nebenprodukte auch tatsächlich während der eigentlichen Reaktion und nicht erst während der Messung entstehen, wurde eine Kontrolllösung bestehend aus DK und PA (molares Verhältnis 1:1 in MTBE) präpariert und unter identischen Bedingungen vermessen. Das Resultat (s. Abb. 5.29) bestätigte, dass die alleinige MS-ESI-Messung nicht zu dem Molpeak $[M-H]^-$ 451,344 führt. Die MS-ESI-Messung des reinen DK zeigte ebenfalls keinen Molpeak $[M-H]^-$ 605,445 (s. Anhang S. J). Demzufolge sind alle in Abb. 5.28 gezeigten Verbindungen die möglichen und zu erwartenden Nebenprodukte der DSA-Spaltung.

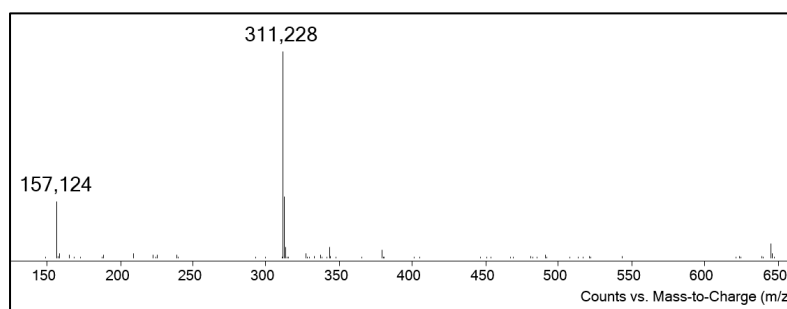


Abb. 5.29: Massenspektrum einer Kontrolllösung bestehend aus DK (m/z 311,228) und PA (m/z 157,124)

In den reaktionsmechanistischen Untersuchungen zur aeroben Spaltung von DSA konnte gezeigt werden, dass die C8-Nebenprodukte CA und SA keine Spalt- und/oder Zersetzungsprodukte der C9-Zielprodukte AA und PA sind und die Produktbildung demzufolge durch eine Parallelreaktion beschrieben werden kann. Bedauerlicherweise konnte durch den Einsatz von Radikalkettenstartern (AIBN und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) sowie Radikalfängern (TEMPO und Hydrochinon) die Beteiligung von Radikalen am Reaktionsmechanismus weder bestätigt noch widerlegt werden. Aufgrund der Tatsache, dass während der Reaktion keine weiteren, kurzkettigen Spalt- oder Zersetzungsprodukte entstanden sind, wird aber ein Reaktionsweg über α -Hydroxyketone (HK) und/oder Diketone (DK) (s. Abb. 5.17), deren aerobe Spaltung ebenfalls zu den aus der DSA-Spaltung bekannten C8- sowie C9-Mono- und Dicarbonsäuren führte, angenommen. Die beobachtete Isomerisierung der erythro- und threo-Form von DSA, die ausschließlich in Gegenwart von Sauerstoff und Goldkatalysator (s. Abb. 5.13) erfolgte, sowie die aus den Markierungsexperimenten mit $^{18}\text{O}_2$ und in einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung

erhaltenen Resultate führen zu der Annahme, dass ein Mechanismus der oxidativen Dehydrierung von DSA (s. Abb. 5.24) vorliegt, durch den aber lediglich die Bildung der Hauptprodukte AA und PA erklärt werden kann. Die C8-Nebenprodukte CA und SA entstehen möglicherweise durch eine am Goldkatalysator parallel stattfindenden basenkatalysierten Hydratisierung α,β -ungesättigter Ketone mit anschließender oxidativer Spaltung. Höhermolekulare Nebenprodukte, die bislang nur qualitativ mittels MS-ESI erfasst werden konnten, resultieren vermutlich aus Nebenreaktionen wie der basenkatalysierten Veresterung oder Aldolkondensation.

5.3 Desaktivierung von Goldkatalysatoren

5.3.1 Langzeitstabilitätsuntersuchungen

Um die Langzeitstabilität des bislang verwendeten Goldkatalysatorsystems $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zu erforschen, wurde der Katalysator nach dem Gebrauch durch Zentrifugieren der Reaktions suspension zurückgewonnen und nach Reinigung mit deionisiertem Wasser weitere viermal in der aeroben DSA-Spaltung eingesetzt. Die in dieser Versuchsreihe erzielten Eduktumsätze sowie Produktausbeuten sind in Abb. 5.30 dargestellt.

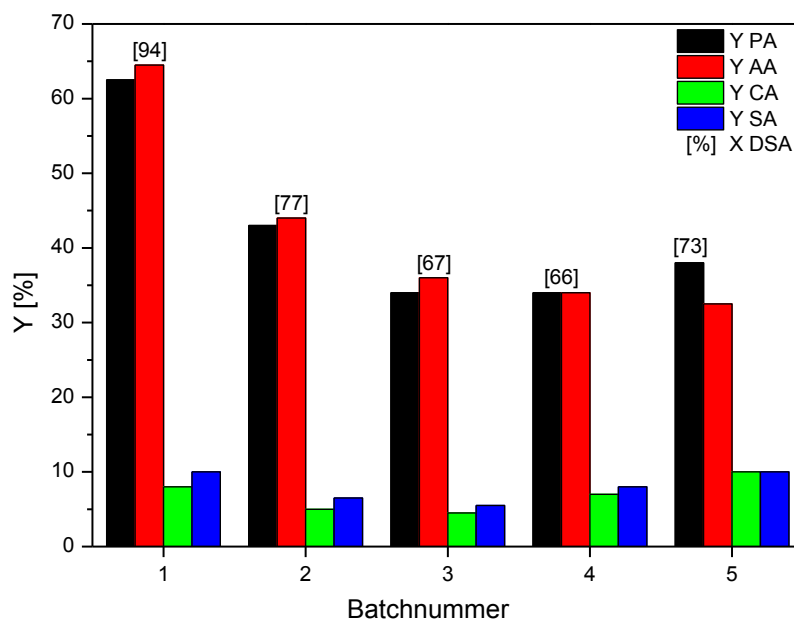


Abb. 5.30: Langzeitstabilitätsuntersuchung des geträgerten Goldkatalysators während des fünfmaligen Einsatzes in der DSA-Spaltung
(Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, 5 mmol NaOH, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -4 (1. Charge), 0,2 mol% Au, 20 ml H_2O , 80°C, 260 min, 5 bar O_2)

Wie aus der obigen Abb. ersichtlich ist, nehmen Katalysatoraktivität sowie C9-Zielproduktausbeuten mit zunehmendem Katalysatoreinsatz bis zum dritten Batch stetig ab. Nach dem zweiten Recyclingversuch werden aber annähernd identische Umsätze zwischen

66–73 % sowie Produktausbeuten von AA (32–36 %) und PA (34–38 %) erhalten. Ebenfalls in diesem Bereich ist ein kontinuierlicher Anstieg an C8-Mono- und Dicarbonsäuren CA und SA zu erkennen. Die beobachtete Desaktivierung des Katalysators ist höchstwahrscheinlich die Folge eines Goldpartikelwachstums und/oder Ausblutens des Goldkatalysators während der Reaktion. Der Vergleich der STEM-Bilder des frischen und des bereits gebrauchten Katalysators nach fünfmaligem Einsatz in der DSA-Spaltung sowie der dazugehörigen Partikelgrößenverteilungen, die in der nachfolgenden Abb. 5.31 präsentiert werden, zeigt unverkennbar, dass ein Reifen der Partikel während der eigentlichen Reaktion auftritt. Ein aus der Kolloidchemie bekannter Mechanismus, der auch zur Erklärung einer Reifung geträgerter Goldnanopartikel (z.B. Au/C [236]) herangezogen wird, ist die Ostwaldreifung [237,238].

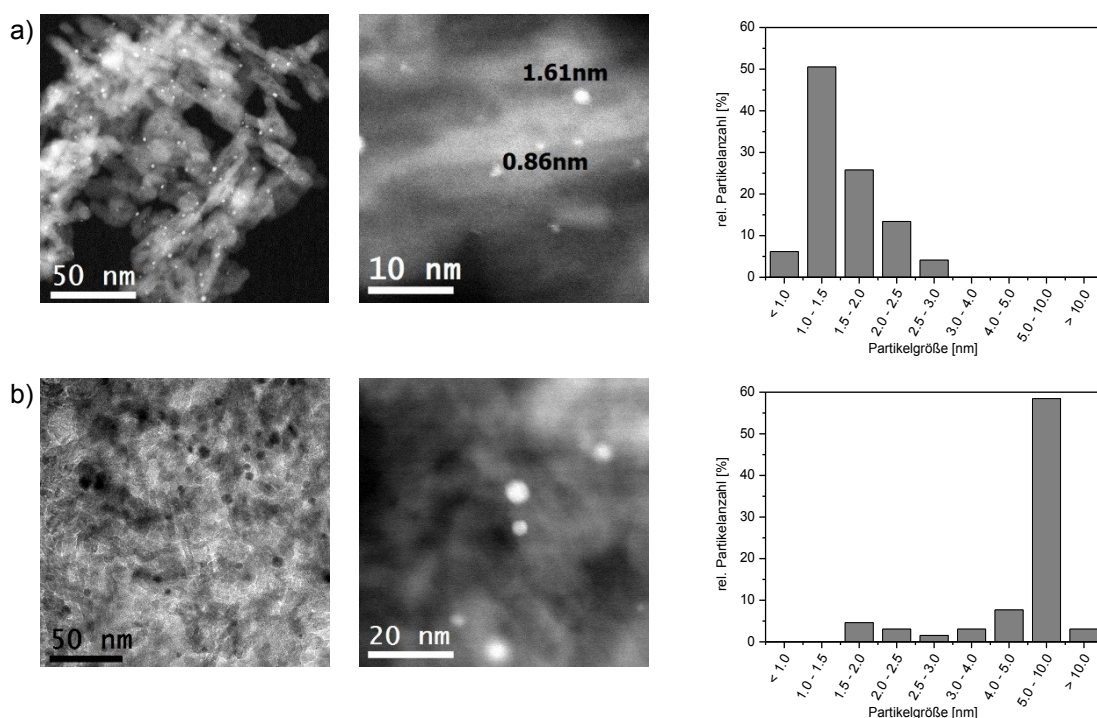
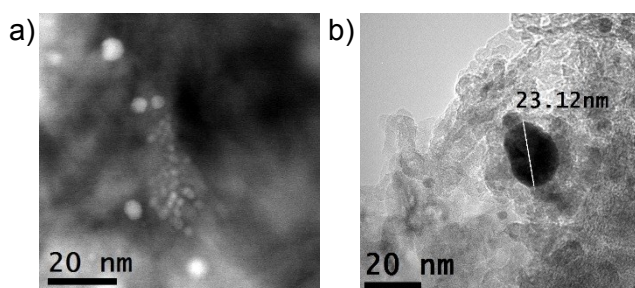


Abb. 5.31: STEM-Bilder und Partikelgrößenverteilungen des a) frischen und b) gebrauchten Goldkatalysators Au/Al₂O₃-4 (1. Charge)

Der frisch hergestellte Goldkatalysator weist eine beige Farbe (s. Abb. 5.38 b in Kap. 5.3.2) und eine durchschnittliche Partikelgröße von 1,6 nm auf. Die erstaunliche Aktivität dieses Katalysators ist vermutlich bedingt durch die dominierende Anzahl von Goldnanopartikeln im Bereich zwischen <1–1,5 nm. Dahingegen beträgt die durchschnittliche Partikelgröße des gebrauchten, violetten Katalysators (s. Abb. 5.38 b in Kap. 5.3.2) beachtliche 5,8 nm. Partikel <1,5 nm konnten auf den aufgenommenen STEM-Bildern nicht mehr gesichtet werden. Erstaunlicherweise war die lokale Dichte von kleineren Goldnanopartikeln ($\geq 1,5$ nm) in der in Abb. 5.32 a gezeigten Region relativ hoch.

Abb. 5.32: STEM-Bilder des gebrauchten Au/Al₂O₃

Diese STEM-Aufnahme zeigt möglicherweise ein langsames Annähern der kleinen Goldkristallite kurz vor der Agglomeration. Abb. 5.32 b zeigt außerdem das Vorhandensein relativ großer und katalytisch inaktiver Goldcluster mit einer Größe von ca. 23 nm.

Folglich konnte eine Katalysatordeaktivierung bedingt durch das Reifen von Goldnanopartikeln während der DSA-Spaltung im Rahmen dieser Arbeit bestätigt und nachgewiesen werden.

Zur Klärung der Frage, ob ein Ausbluten des Katalysators ebenfalls zur Desaktivierung des eingesetzten Katalysators beiträgt, wurde die Reaktionssuspension filtriert, das Lösungsmittel evaporiert und der resultierende Rückstand mittels ICP-OES analysiert. Es konnte anhand dieser Methode kein Gold in der Reaktionslösung detektiert werden. Aufgrund der Detektionsgrenzen von 1 ppm kann aber ein geringfügiges Ausbluten des Katalysators nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Um aber eindeutige Aussagen zum Katalysatorleaching zu erhalten und zur Prüfung, ob die eventuell durch das Leaching herausgelösten Goldkolloide ebenfalls zur DSA-Spaltung befähigt sind, wurde der Katalysator nach einer Reaktionszeit von 60 min durch Filtration der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionssuspension entfernt und die Hälfte des Filtrats erneut für eine Reaktionszeit von 200 min unter O₂-Atmosphäre bei 80 °C gerührt. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abb. 5.33 präsentiert.

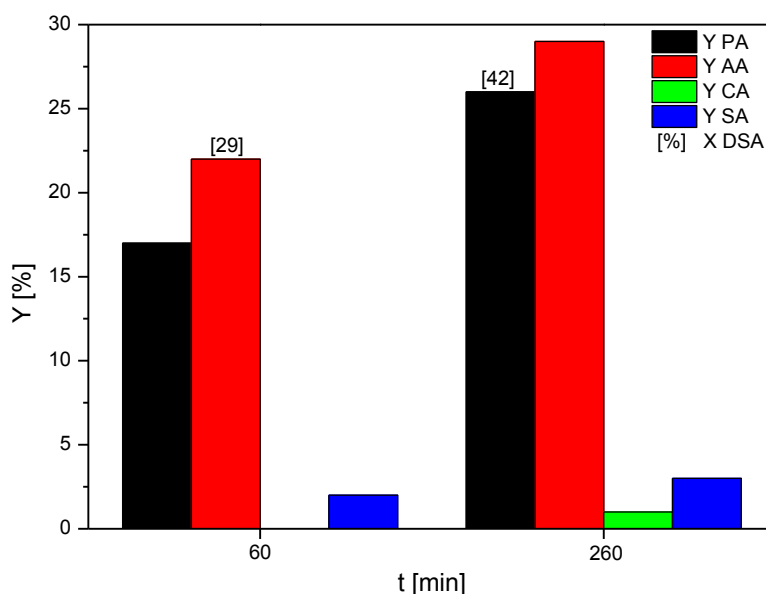


Abb. 5.33: Untersuchungen zum Goldleaching während der DSA-Spaltung (Reaktionsbedingungen: 2 mmol DSA, 10 mmol NaOH, Au/Al₂O₃-4 (1. Charge), 0,2 mol% Au, 40 ml H₂O, 80 °C, 260 min (Gesamtreaktionszeit), 5 bar O₂)

Mit diesem Experiment konnte ein zuvor mittels ICP-OES nicht messbares Ausbluten des Katalysators während der zu untersuchenden Reaktion bestätigt werden. Die resultierenden Goldnanopartikel in der Reaktionslösung führten im weiteren Reaktionsverlauf (200 min) zu einem Anstieg des Eduktumsatzes (13 %) sowie der Produktausbeuten von PA und AA um weitere 9 % bzw. 7 %. Folglich ist auch eine hier vorzufindende ungeträgerte Goldkolloid-Spezies in dieser Reaktion katalytisch aktiv. Bedauerlicherweise konnte im Rahmen dieser Untersuchung keine genaue Angabe zum Verlust der katalytischen Aktivkomponente erlangt werden. Es konnte insgesamt gezeigt werden, dass die beachtliche Abnahme der Katalysatoraktivität in den Langzeitstabilitätsuntersuchungen auf zwei Phänomenen: I) Goldpartikelreifung und II) Goldleaching beruht.

Weiterführende Untersuchungen sollten Aufschluss darüber geben, ob der direkte Einsatz von Goldkolloid-Lösungen definierten Goldgehalts unter den bislang verwendeten Reaktionsparametern (1 mmol DSA, 5 mmol NaOH, 0,2 mol% Au, 20 ml H₂O, 80°C, 260 min, 5 bar O₂) zu höheren Umsätzen und C9-Zielproduktausbeuten im direkten Vergleich zu den bislang eingesetzten heterogenen Goldkatalysatoren führt. Einen Überblick über die mit einer Goldkolloid-Lösung erzielten Eduktumsätze sowie Produktausbeuten bietet Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Einsatz einer Goldkolloid-Lösung in der DSA-Spaltung

X _{DSA} [%]	Y _{AA} [%]	Y _{PA} [%]	Y _{CA} [%]	Y _{SA} [%]
99	38	42	6	8

Im direkten Vergleich zu den Versuchen an geträgerten Goldkatalysatoren führte der Einsatz einer Goldkolloid-Lösung in der aeroben DSA-Spaltung zu geringeren Ausbeuten an AA und PA (vgl. Abb. 5.3 mit 5 mmol NaOH), obgleich auch hierbei ein fast vollständiger DSA-Umsatz zu verzeichnen war. Die Wiederfindungsrate in Höhe von 48 % zeigt aber klar auf, dass der Einsatz von Goldkolloiden hauptsächlich zur Bildung weiterer, vermutlich höhermolekularer Nebenprodukte führt, die mittels GC nicht detektiert wurden. Aufgrund der niedrigeren C9-Zielproduktausbeuten, die in diesem Versuch erhalten wurden, stand eine Identifizierung sämtlicher Nebenprodukte nicht im Vordergrund und wurde somit nicht weiter verfolgt. Vermutlich handelt es sich aber um identische Nebenprodukte, die bereits in Kap. 5.2.6 vorgestellt wurden.

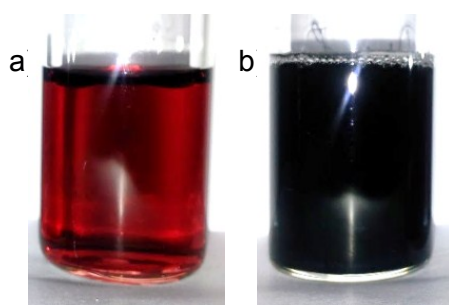


Abb. 5.34: Goldkolloid-Lösungen a) vor und b) nach dem Einsatz

Die resultierenden Lösungen der Goldkolloide jeweils vor und nach der Reaktion (s. Abb. 5.34) zeigten eine offensichtliche Farbänderung während der Reaktion. Der Vergleich der STEM-Bilder dieser Lösungen, die in der nachfolgenden Abb. 5.35 dargestellt sind, offenbarte ein Wachstum der Goldkolloide während der oxidativen DSA-Spaltung.

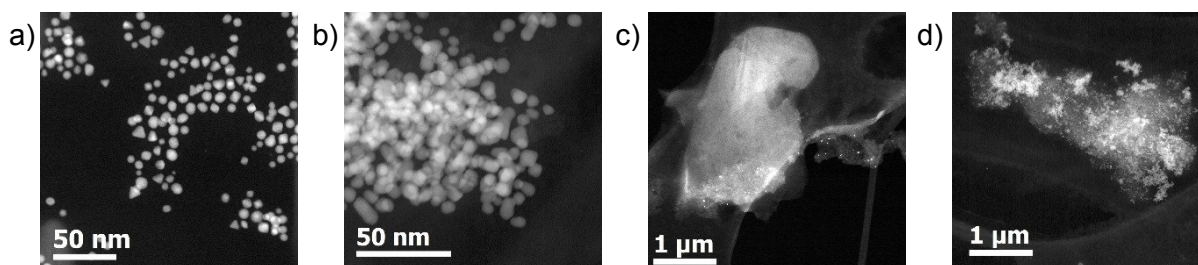


Abb. 5.35: STEM-Aufnahmen der Goldkolloide a) vor und b), c) sowie d) nach der Reaktion

Während die frisch hergestellte Goldkolloid-Lösung Partikelgrößen zwischen 4,7–10,9 nm aufweist, wurden in der einmalig eingesetzten Lösung bereits größere Partikel von bis zu 13,4 nm entdeckt. Die Erstellung einer Partikelgrößenverteilung konnte an dieser Stelle leider nicht vorgenommen werden, da auf den STEM-Bildern der gebrauchten Goldkolloid-Lösung (vgl. Abb. 5.35 b) keine scharf abgegrenzten Goldnanopartikel sondern immer eine Überlagerung von mehreren Goldpartikeln zu erkennen war. Ferner zeigen die STEM-Bilder nach der Reaktion aber auch (s. Abb. 5.35 c und d), dass sich einige Goldkolloide in einer organischen Hülle, dessen Zusammensetzung sowie Bildung bislang nicht geklärt werden konnte, ansammeln und dort zu größeren Agglomeraten reifen.

5.3.2 Lagerungsbedingte Alterung

Schon in den zuvor gezeigten Untersuchungen zur goldkatalysierten DSA-Spaltung (s. Kap. 5.1.5) wurde eine Minderung der Goldkatalysatoraktivität in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer unter Luftatmosphäre vermutet. Zanella und Louis [21] berichteten bereits über das Goldpartikelwachstum während der Lagerung kalzinierter Goldträgerkatalysatoren (Au/TiO_2) von anfänglich 2 nm auf >5 nm in Gegenwart von Licht und Luft innerhalb einer Lagerungszeit von wenigen Wochen. Ebenso beschrieben sie, dass durch die Lagerung unter Ar-Atmosphäre und Lichtausschluss das Sintern von Goldnanopartikeln gänzlich verhindert werden kann. Schumacher et al. [22] zeigten, dass schon eine Lagerung im Kühlschrank ($\sim 7^\circ\text{C}$, Lichtausschluss) unter Luftatmosphäre nur zu einer geringen Reifung der Goldkristallite von 1,7 nm auf 2,3 nm innerhalb des Zeitraums von einem Jahr führte, während die durchschnittliche Partikelgröße an Tageslicht gelagerter Proben beachtliche 5 nm betrug. Folglich sollte die nachfolgend präsentierte, systematische Untersuchung zum Alterungsverhalten des zuvor bei 250°C kalzinieren Katalysatorsystems $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ aufzeigen, ob Alterungserscheinungen in Abhängigkeit von den in Tab. 5.4 aufgeführten Lagerungs-

bedingungen auftreten und inwieweit die Lagerungsbedingungen die Aktivität und Selektivität der Goldkatalysatoren in der DSA-Spaltung beeinflussen.

Tab. 5.4: Lagerungsbedingungen des Katalysators Au/Al₂O₃-4 (2. Charge)

Katalysatornummer	Atmosphäre	Lichteinfluss	Temperatur
1	Luft	Tageslicht	Raumtemperatur
2	Argon	Tageslicht	Raumtemperatur
3	Argon	Dunkelheit	Raumtemperatur
4	Argon	Dunkelheit	Kühlschrank (~5 °C)
5	Luft	Dunkelheit	Kühlschrank (~5 °C)

Um die Aktivität und Selektivität der unterschiedlich gelagerten Goldkatalysatoren direkt miteinander vergleichen zu können, wurden die Kenngrößen DSA-Umsatz und AA-Ausbeute, die in Abb. 5.36 für alle untersuchten Katalysatoren im Zeitraum von einem Jahr dargestellt sind, gewählt. Die aerobe Spaltung von DSA wurde in einem Zeitabstand von drei Monaten an allen gelagerten Goldkatalysatorproben wiederholt. Zusätzlich wurden STEM-Bilder im gleichen Zeitintervall (nach 6, 9 und 12 Monaten) aufgenommen, um ein eventuelles Wachstum der Goldnanopartikel zu dokumentieren.

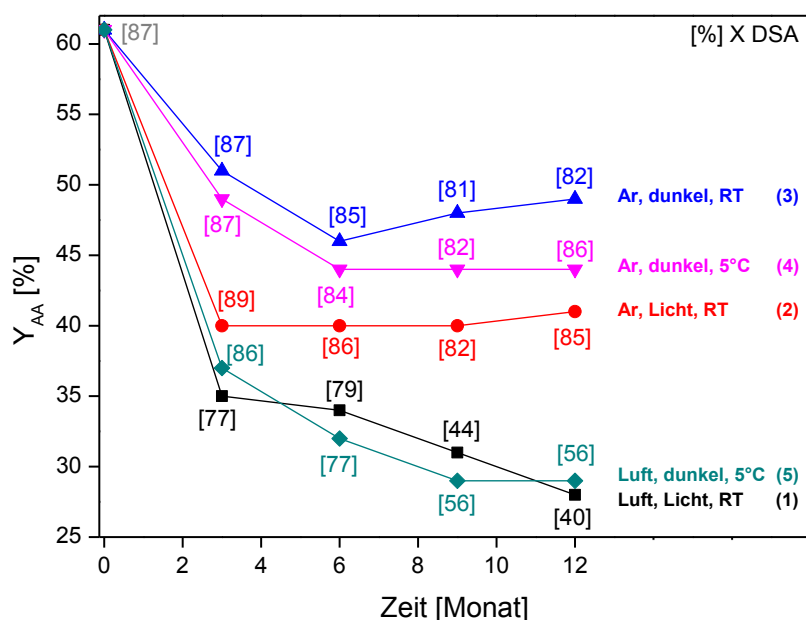
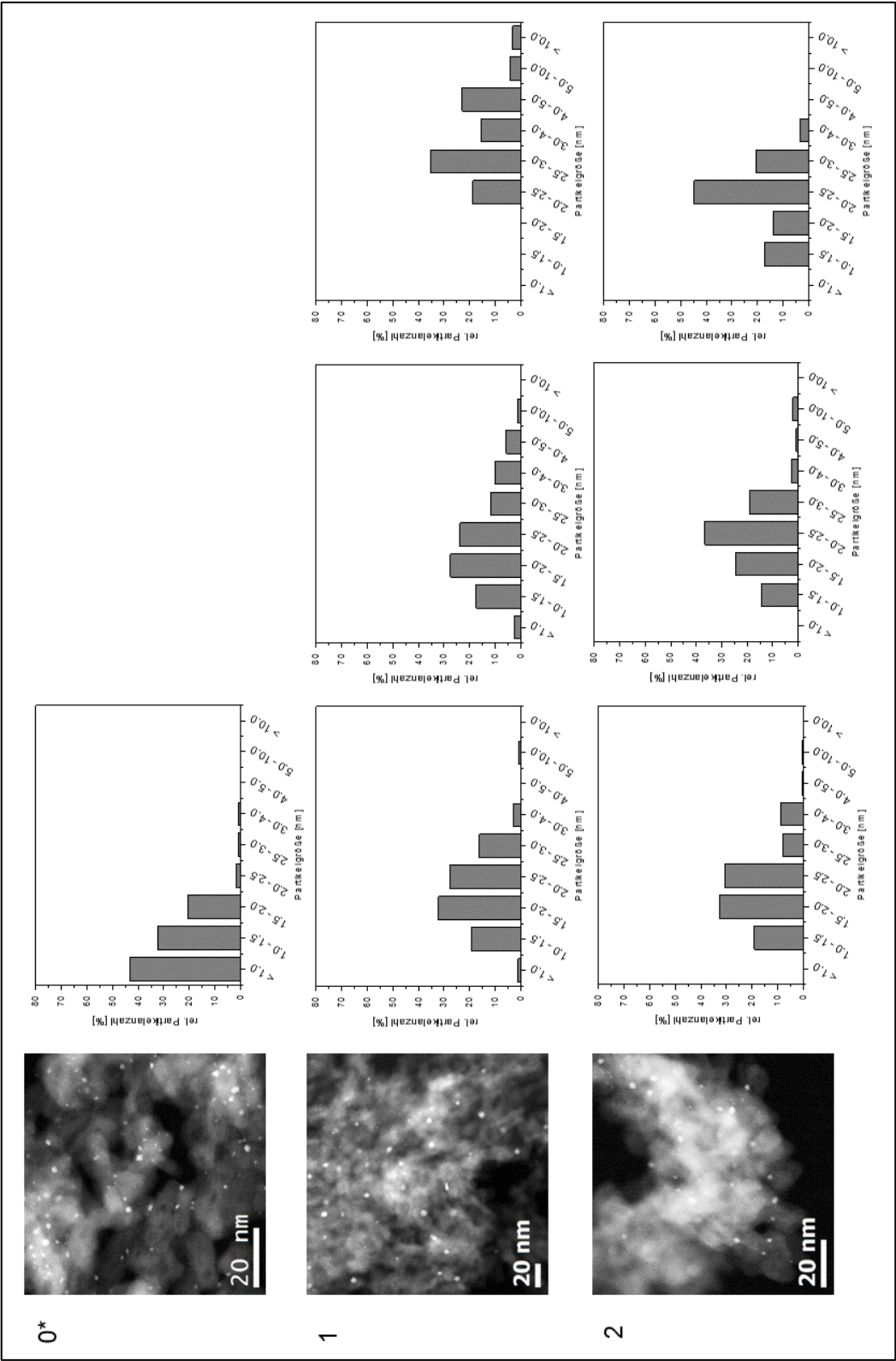


Abb. 5.36: Einfluss der Lagerungsbedingungen und der Lagerungszeit auf die AA-Ausbeute und den DSA- Umsatz (Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, 5 mmol NaOH, 0,2 mol% Au, 20 ml H₂O, 80°C, 260 min, 5 bar O₂), die Katalysatornummern entsprechen denen in Tab. 5.4

Eine Minderung der AA-Ausbeuten ist bei allen getesteten Katalysatoren bereits nach einer Lagerungszeit von drei Monaten zu verzeichnen, während die DSA-Umsätze nur im Falle der unter Licht gelagerten Proben mit zunehmender Lagerungszeit beachtlich und stetig abnehmen. Somit resultiert bei den Katalysatoren 1 und 5 eine deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität, während die unter Ar-Atmosphäre aufbewahrten Proben einen nahezu gleichbleibenden DSA-Umsatz erzielen und somit lediglich erhebliche Einbußen in der Katalysatorselektivität aufzeigen. Die Wiederfindungsraten innerhalb des gesamten Untersuchungszeitraums variierten sehr stark im Bereich zwischen 51–90 %. Die Analyse der nach der Aufarbeitung erhaltenen Reaktionslösungen mittels MS-ESI zeigte Nebenprodukte (m/z : 606,444, m/z : 451,344 etc.), deren Existenz und Entstehung zuvor in Kap. 5.2.6 ausführlich diskutiert wurden. Daher sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass die Selektivitätsminderung der gelagerten Goldkatalysatoren vermutlich die vermehrte Bildung dieser Nebenprodukte zur Folge hat, während die C8-Nebenprodukte CA und SA in nahezu gleichbleibenden Ausbeuten von max. 11 % erhalten wurden. Anscheinend spielt die Lagerungsatmosphäre eine zentrale Rolle bei der Alterung der Goldkatalysatoren. Zudem zeigten die unter Ar-Atmosphäre aufbewahrten Proben einen signifikanten Einfluss des Lichtes auf die erzielte AA-Ausbeute. Dahingegen scheint die Temperatur (5 °C und ~20 °C) keinen merklichen Einfluss auf die untersuchten Katalysatoren zu haben. Zur Klärung der Frage, ob die beobachtete Desaktivierung der gelagerten Goldkatalysatoren die Folge eines Goldnanopartikelwachstums ist, werden nachfolgend die STEM-Aufnahmen nach einer Lagerungszeit von 12 Monaten sowie die entsprechenden Partikelgrößenverteilungen nach einer sechs-, neun- und zwölfmonatigen Lagerungszeit in Abb. 5.37 präsentiert.



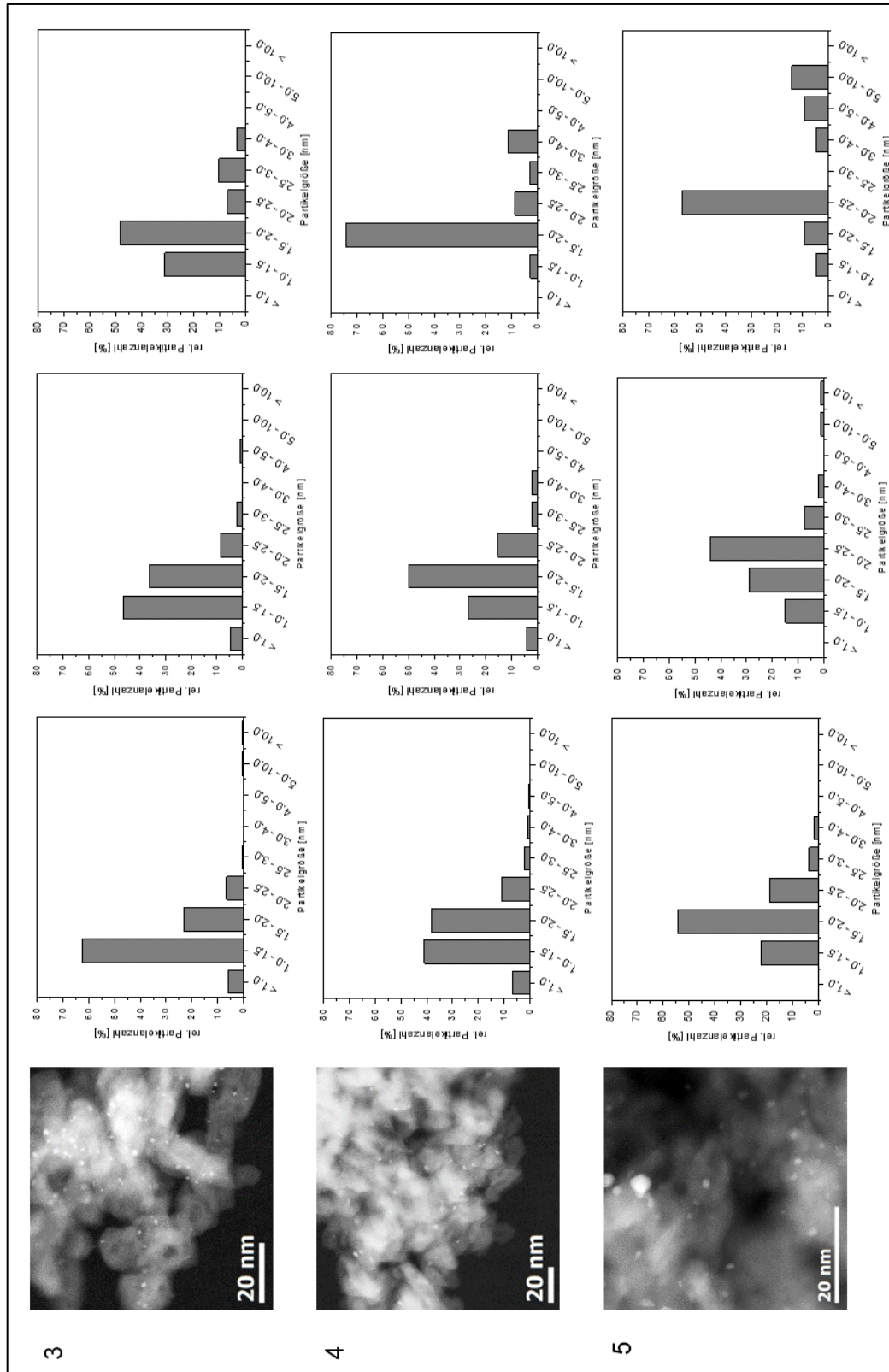


Abb. 5.37: STEM-Bilder nach einer Lagerungszeit von einem Jahr und Partikelgrößenverteilungen der Goldkatalysatoren nach einer sechs-, neun- und zwölfmonatigen Lagerungsdauer (präsentiert von links nach rechts)
 *: frisch hergestellter Katalysator $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4}$ (2. Charge).

Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilungen wurden jeweils mindestens 100 Partikel vermessen.

Während beim frisch präparierte Katalysator (0*) eine Partikelgröße zwischen <1 – $1,5$ nm dominiert, kommt bei den unterschiedlich gelagerten Proben 1–5 das Phänomen des Partikelwachstums mit zunehmender Lagerungszeit zum Vorschein. Wie bereits in Lit. [21,22] beschrieben, ist eine beachtliche Abhängigkeit der Goldreifung von den Lagerungsbedingungen zu erkennen. Am deutlichsten sichtbar ist das Goldwachstum bei dem Katalysator 1, der unter Luftatmosphäre, bei Tageslicht und Raumtemperatur gelagert wurde. Dieser Katalysator zeigt eine sehr breite Partikelgrößenverteilung bis zu 5 – 10 nm nach einer neunmonatigen oder gar >10 nm nach einer zwölfmonatigen Lagerung. Dahingegen weist der Katalysator 5 (Luft, dunkel, 5°C) nach einem Jahr noch ca. 60 % von Partikeln im Bereich zwischen $2,0$ – $2,5$ nm auf, obwohl mit diesem Katalysator vergleichbare AA-Ausbeuten wie mit Katalysator 1 erzielt wurden. Aus diesem Sachverhalt kann geschlossen werden, dass die Goldnanopartikel zwischen $2,0$ – $2,5$ nm in der DSA-Spaltung nur noch begrenzt katalytisch aktiv sind. Zudem weist der Katalysator 5 bereits 15 % von Partikeln zwischen 5 – 10 nm auf, die gemäß Lit. [49] vermutlich nur noch eine sehr geringe katalytische Aktivität aufzeigen. Das geringste Partikelwachstum wurde eindeutig bei Katalysator 3 entdeckt, der bei RT unter Ar-Atmosphäre dunkel gelagert wurde. Der größte Anteil von Partikeln nach einer Lagerung von 12 Monaten konnte im Bereich zwischen $1,0$ – $2,0$ nm gefunden werden. Ebenfalls kleine Partikel zwischen $1,5$ – $2,0$ nm (Partikelhäufigkeit >70 %) wies Katalysator 4 (Ar-Atmosphäre, dunkel, 5°C) auf. Sowohl Katalysator 3 als auch Katalysator 4 besitzen noch nach sechs und neun Monaten Goldnanopartikel <1 nm mit einer Häufigkeit von bis zu 7 %. Offensichtlich sind eine inerte Atmosphäre [21] sowie die Abwesenheit von Licht [22] erforderliche Bedingungen, um eine Katalysatoralterung, hervorgerufen durch das Goldpartikelwachstum, weitestgehend minimieren zu können. Die Untersuchungen zum Alterungsverhalten von Goldträgerkatalysatoren haben aber aufgedeckt, dass eine Goldreifung, die gemäß Lit. [21] unter Ar-Atmosphäre nicht eintreten dürfte, unter den in diesem Abschnitt geprüften Bedingungen nicht gänzlich verhindert werden kann. So konnten nach einer Aufbewahrungszeit von zwölf Monaten bei keinem Katalysator Partikel <1 nm entdeckt werden, deren Anteil bei einem frisch hergestellten Katalysator noch beachtliche 43 % betragen hat. Die Tatsache, dass bei beiden unter Luft gelagerten Proben (Katalysator 1 und 5) erhebliche Einbußen im DSA-Umsatz, der hierbei ein Maß für die Katalysatoraktivität darstellt, mit zunehmender Lagerungszeit zu verzeichnen waren, kann vermutlich durch die Existenz von großen, katalytisch inaktiven Partikeln >5 nm [49], in den unter Luft gelagerten Katalysatoren, erklärt werden. Offensichtlich zeigen aber bereits Goldnanopartikel >3 nm nur noch eine sehr geringe Aktivität in der DSA-Spaltung. Im Vergleich dazu konnten mit den unter Ar-Atmosphäre aufbewahrten Goldkatalysatoren 2, 3 und 4 noch Umsätze zwischen 82–86 %

erzielt werden (87 % DSA-Umsatz beim frischen Katalysator). Somit resultierte bei diesen Proben lediglich eine Minderung der AA-Selektivität, während die Katalysatoraktivität nahezu konstant blieb. Allem Anschein nach handelt es sich bei der DSA-Spaltung um eine struktursensitive Reaktion. Insbesondere Goldnanopartikel <1,0–2,0 nm zeigen eine beachtliche katalytische Aktivität in der DSA-Spaltung, während Partikel zwischen 2,0–2,5 nm zur vermehrten Bildung von höhermolekularen Produkten führen.

Die Katalysatoralterung infolge eines Goldpartikelwachstums kann schon durch die Änderung der Farbe der gelagerten Proben erkannt werden. Bereits nach einigen Wochen nach Beginn der Lagerungsuntersuchungen war eine geringe Farbänderung der Katalysatoren, die im Laufe der Zeit deutlicher wurde, zu bemerken. In Abb. 5.38 a wird diese Beobachtung nach einer Lagerungszeit von 3 Monaten anhand von drei ausgewählten Katalysatorproben (1, 2 und 4 aus Tab. 5.4) veranschaulicht. Die optischen Veränderungen der gleichen Proben nach einer Lagerungsdauer von 12 Monaten sind in Abb. 5.38 b zu finden. Um die visuellen Veränderungen der Katalysatoren während der Lagerung und auch während der zu untersuchenden Reaktion zu demonstrieren, enthält Abb. 5.38 b auch einen frisch hergestellten Katalysator (0) und einen einmalig in der Reaktion eingesetzten Goldkatalysator (6).

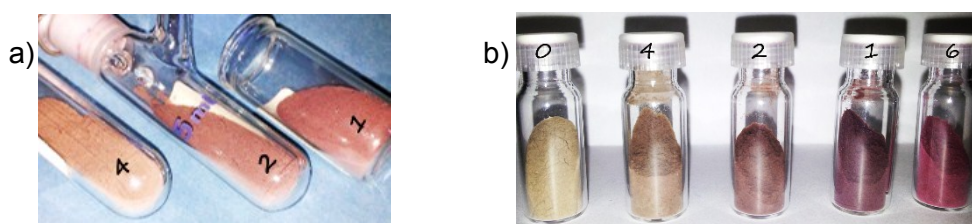


Abb. 5.38: Optische Veränderung der Katalysatoren während der Lagerung

Um zu erforschen, ob die Katalysatordesaktivierung durch das irreversible Wachstum von Goldpartikeln verursacht wurde oder auch reversible Desaktivierungserscheinungen zur Alterung beigetragen haben, wie z.B. Adsorption von in Luft enthaltenen Verunreinigungen, die einer Inhibierung oder Vergiftung des Katalysators gleichkommen, wurden diverse Maßnahmen zur Regenerierung der Katalysatoren unternommen. Dazu wurden die Katalysatoren nach einem Jahr I) unter syn. Luft bei 250 °C erneut für 3 h kalziniert, II) bei RT für 3 h mit H₂ umspült oder III) bei 250 °C im H₂-Strom für 3 h reduziert. Die aus den Regenerierungsversuchen erhaltenen Resultate bezüglich der AA-Ausbeuten sind in Abb. 5.39 zu finden.

Wie in der nachfolgenden Abb. zu sehen ist, konnte die AA-Ausbeute durch die Regenerierungsmaßnahmen gar nicht oder nur unwesentlich gesteigert werden. Somit ist die Annahme am wahrscheinlichsten, dass der Ursprung der Katalysatoralterung aller untersuchten Proben allein im Wachstum der Goldnanopartikel liegt.

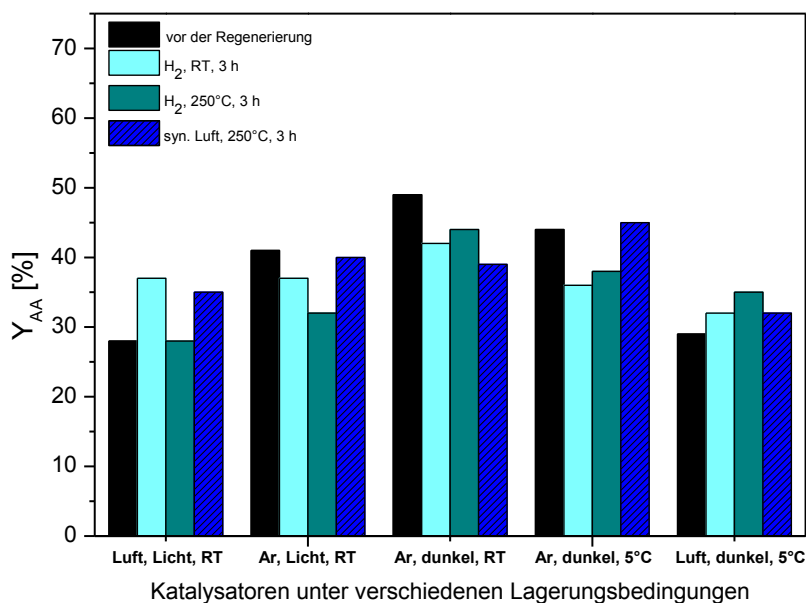


Abb. 5.39: Erzielte AA-Ausbeuten vor und nach den Regenerierungsmaßnahmen (Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, 5 mmol NaOH, 0,2 mol% Au, 20 ml H₂O, 80°C, 260 min, 5 bar O₂)

Weitere Forschungsarbeiten von Haruta und Mitarbeitern [23] zeigten, dass unreduzierte Goldträgerkatalysatoren zu einem kontinuierlichen Goldwachstum bei RT neigen. Daher wird empfohlen, die lediglich getrockneten Precursoren unterhalb einer Temperatur von 0 °C (z.B. im Tiefkühlfach) aufzubewahren. Zanella und Louis [21] präsentierten eine umfangreiche Studie zur Lagerungsstabilität in Abhängigkeit von der Vorbehandlung (Kalzinierung) der Goldkatalysatoren (Au/TiO₂) bzw. des Katalysatorprecursors. Im Gegensatz zu Akita et al. [23] konnten die Autoren zeigen, dass unreduzierte, lediglich vorgetrocknete Proben kein Goldpartikelwachstum nach einer Lagerungszeit von 4 Monaten im Vakuum und unter Lichtausschluss erkennen lassen, während die vor der Lagerung bei 300 °C kalzinierten Proben eine geringe Zunahme von 1,9 nm auf 2,4 nm aufzeigten. Da unter den bislang geprüften Bedingungen (s. Tab. 5.4) eine Goldreifung nicht vermieden werden konnte, sollte in einer weiteren Studie untersucht werden, ob die vielversprechenden Ergebnisse von Zanella und Louis auch auf das hier eingesetzte Katalysatorsystem Au/Al₂O₃ übertragbar sind. Aufgrund der Tatsache, dass die Katalysatoren in der vorangegangenen Untersuchung zum Alterungsverhalten bereits eine enorme Desaktivierung nach einer Lagerungszeit von drei Monaten offenbarten, wurde dieser Zeitraum ebenfalls für die nachfolgende Studie gewählt. Tab. 5.5 bietet einen Überblick über die Lagerungsbedingungen der kalzinierten und lediglich getrockneten (unreduzierten) Katalysatorproben. Neben dem Einfluss der Probenvorbehandlung wurden auch Faktoren wie Temperatur, Lichteinfluss und Lagerung im Vakuum erforscht.

Tab. 5.5: Lagerungsbedingungen des Katalysators Au/Al₂O₃-4 (4. Charge)

Katalysator	Atmosphäre	Lichteinfluss	Temperatur	Vorbehandlung
7	Vakuum ^[1]	Dunkelheit	-15 °C (Tiefkühlfach)	kalziniert ^[2]
8	Vakuum ^[1]	Dunkelheit	-15 °C (Tiefkühlfach)	unreduziert
9	Vakuum ^[1]	Dunkelheit	Raumtemperatur	kalziniert ^[2]
10	Vakuum ^[1]	Dunkelheit	Raumtemperatur	unreduziert
11	Vakuum ^[1]	Tageslicht	Raumtemperatur	kalziniert ^[2]
12	Vakuum ^[1]	Tageslicht	Raumtemperatur	unreduziert

^[1]: das Vakuum (8–16 mbar) wurde jeden zweiten Tag erneuert; ^[2]: Kalzinierung bei 250 °C für 3 h (Aufheizrate: 1K·min⁻¹).

Eine ausgeprägte, optische Veränderung der gelagerten Katalysatoren konnte im Rahmen dieser Untersuchung bereits nach einer Lagerungszeit von einem Monat beobachtet werden. Diese Erscheinung wird in Abb. 5.40 veranschaulicht. Offensichtlich erfolgt im Falle der nicht kalzinierten Proben eine teilweise Reduktion des Gold(III)-Precursors unter Einwirkung von Wärme (Katalysator 10) und/oder Licht (Katalysator 12). Dieser Effekt, der mit einer Farbänderung von weiß-grau nach rosa-violett einhergeht [239], wurde zuvor von Daté et al. [240] und Costello et al. [241] beschrieben. Eine Farbtintensivierung konnte ebenfalls bei den Katalysatoren 9 und 11 bemerkt werden. Dahingegen wurden bei den Proben 7 und 8, die im Dunkeln bei -15 °C aufbewahrt wurden, keinerlei optische Veränderungen festgestellt.

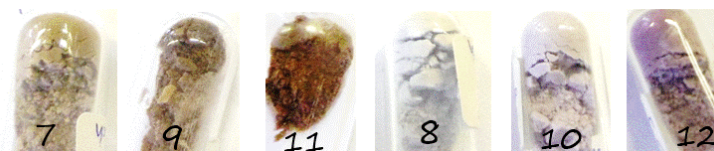


Abb. 5.40: Katalysatorproben nach einer Lagerungszeit von 1 Monat

Nach einer Lagerungszeit von drei Monaten erfolgten STEM-Messungen aller Katalysatorproben. Des Weiteren wurden die Katalysatoren 8, 10 und 12 nach erfolgter Kalzinierung (unter syn. Luft, bei 250 °C für 3 h) mittels STEM analysiert. Fotos dieser neun Katalysatorproben, präsentiert in Abb. 5.41, dokumentieren die am Schluss vorliegenden Goldfärbungen.

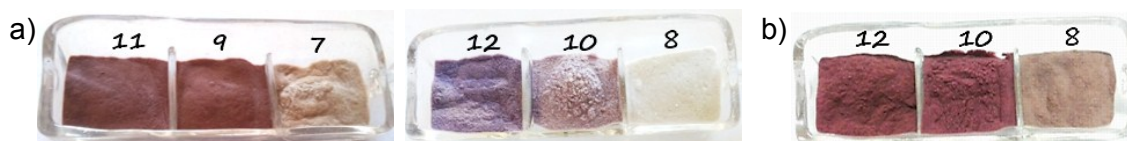


Abb. 5.41: Fotos a) der zuvor unter Vakuum gelagerten Proben und b) der Katalysatoren 8, 10 und 12 nach der Kalzinierung

Die entsprechenden STEM-Bilder der Katalysatoren 8, 10 und 12 (s. Tab. 5.5) vor (a) und nach der Kalzinierung (b) sind in Abb. 5.42 zu finden.

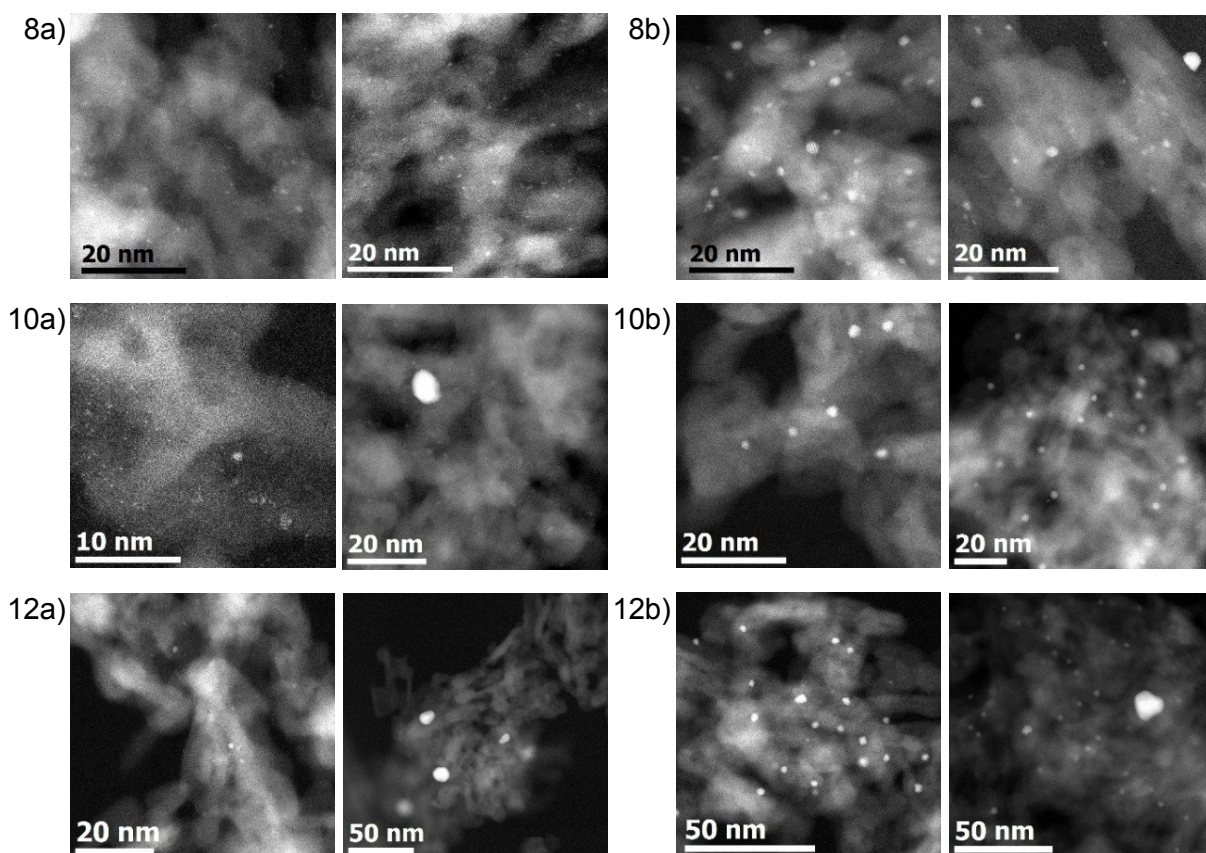


Abb. 5.42: STEM-Bilder der Katalysatoren 8, 10 und 12 a) vor und b) nach der Kalzinierung (die Katalysatorbezeichnung entspricht der in Tab. 5.5 vorgestellten Nummerierung)

Auf den STEM-Bildern der Katalysatoren vor der Kalzinierung sind tatsächliche Goldnanopartikel nur im geringen Umfang (s. 10a und 12a in Abb. 5.42) zu erkennen, sodass eine Anfertigung von Partikelgrößenverteilungen dieser Proben nicht möglich war. Zijnenburg et al. [239] bestätigen die Beobachtung, dass Goldnanopartikel erst nach der Kalzinierung, d.h. im reduzierten Au(0)-Zustand, mittels TEM (vgl. 8b, 10b und 12b) erfasst werden können. Somit konnte anhand der vorliegenden STEM-Resultate nachgewiesen werden, dass während der Lagerungsprozedur durch den Einfluss von Wärme oder Licht eine langsame aber kontinuierliche Reduktion von Au(III) zu Au(0) erfolgt. Neben dem beachtlichen Einfluss von Licht (bzw. Wärme) führt angeblich auch die Anwesenheit von Wasser (z.B. Luftfeuchtigkeit) zu einer verstärkten Mobilität von Goldpartikeln auf den Trägermaterialien, aus der eine Reifung der Goldkristallite resultiert [21]. Des Weiteren weisen Cunningham et al. [209] auf die Problematik von Charakterisierungsmethoden kleiner, vermutlich instabiler Goldnanopartikel hin. So können z.B. während einer TEM-Aufnahme Änderungen der Partikelgröße und Morphologie durch den Elektronenstrahl des Gerätes herbeigeführt werden. Darüber hinaus

zeigten Zanella et al. [21], dass eine Reduktion von Au(III) zu Au(0) durch einen Elektronen- oder Photonenstrahl induziert werden kann. Folglich ist in diesem Falle sowohl bei der Durchführung als auch bei der Interpretation von Charakterisierungstechniken besondere Sorgfalt und Vorsicht geboten.

Der Einsatz der kalzinierten Goldkatalysatoren 7–12 in der aeroben DSA-Spaltung (Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSA, 5 mmol NaOH, 0,2 mol% Au, 20 ml H₂O, 80°C, 260 min, 5 bar O₂) führte zu folgenden, in Tab. 5.6 gezeigten Umsätzen und AA-Ausbeuten.

Tab. 5.6: AA-Ausbeuten und DSA-Umsätze nach einer Katalysatorlagerung von drei Monaten

Katalysator	Y _{AA} [%]	X _{DSA} [%]
7*	71	96
7	57	93
8	54	98
9	44	84
10	38	75
11	28	50
12	24	43

*: Katalysator 7 vor der Lagerung

Es geht aus diesen Experimenten klar hervor, dass Desaktivierungserscheinungen von Goldkatalysatoren nicht allein durch die Lagerung im Vakuum unterbunden werden können. Wie bereits in der zuvor präsentierten Untersuchung zum Alterungsverhalten von Au/Al₂O₃-4 (2. Charge) resultiert auch hier eine erstaunliche Abhängigkeit der Katalysatoraktivität und Selektivität von der Lichtzufuhr. Darüber hinaus ist bei den unter Vakuum gelagerten Proben auch erstmalig ein Einfluss der Lagerungstemperatur zu erkennen. Beide Katalysatoren 7 und 8, die bei -15 °C im dunklen Tiefkühlfach aufbewahrt wurden, zeigten nach

dreimonatiger Lagerung eine auf den DSA-Umsatz bezogene, gleichbleibende Katalysatoraktivität. Die erzielten Ausbeuten an gewünschtem C9-Zielprodukt AA betragen immerhin noch 80 bzw. 76 % des anfänglichen Wertes. Die Katalysatoren 9–12 wiesen neben einer ebenfalls messbaren Selektivitätsminderung bezüglich AA eine bereits deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität (43–84 % DSA-Umsatz) auf. Der Vergleich der identisch gelagerten, kalzinierten und unreduzierten Proben zeigt, dass eine vor der Lagerung durchgeführte Kalzinierung sich positiv auf die Katalysatoreigenschaft auswirkt. Um die genaue Ursache dieses Phänomens näher beleuchten zu können, werden STEM-Bilder der Katalysatoren (Katalysator 8, 10 und 12 nach erfolgter Kalzinierung) nach der Lagerungszeit von drei Monaten sowie die dazugehörigen Partikelgrößenverteilungen in Abb. 5.43 vorgestellt. Da eine STEM-Messung direkt zu Beginn der Untersuchung nicht erfolgen konnte, sind konkrete Aussagen zur ursprünglichen Partikelgröße des frischen Katalysators leider nicht möglich.

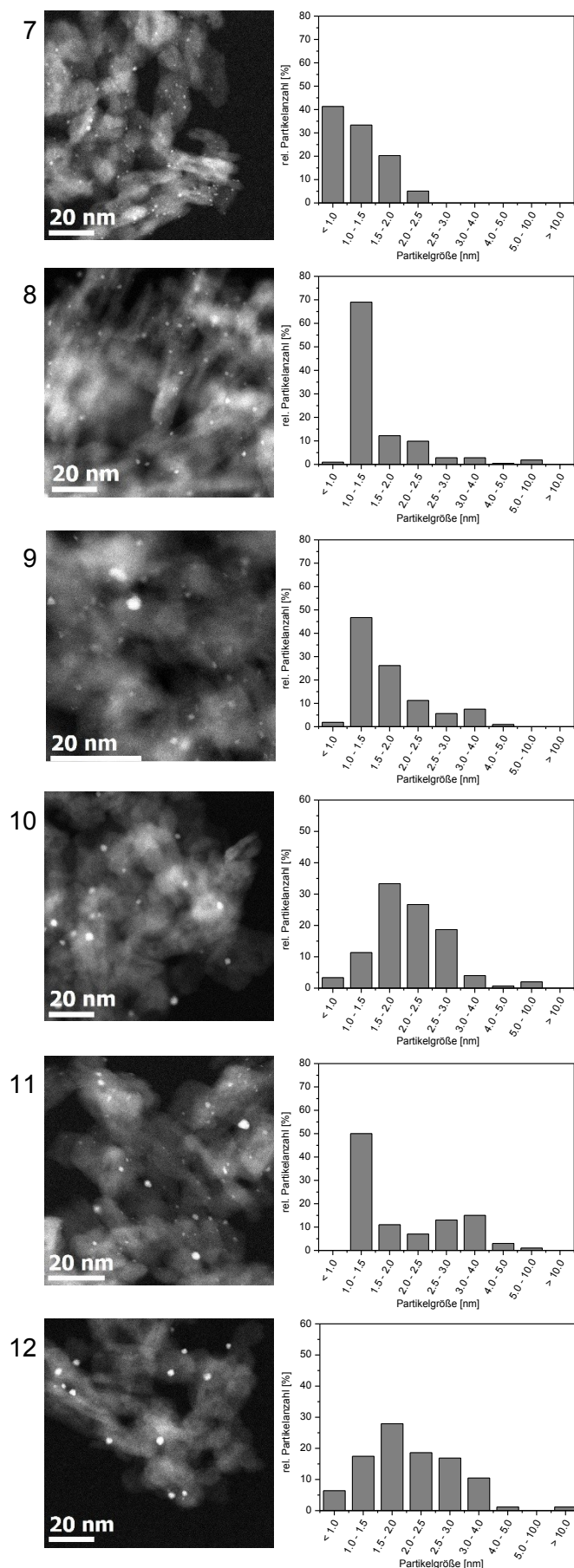


Abb. 5.43: STEM-Bilder und Partikelgrößenverteilung der unter Vakuum gelagerten Proben (s. Tab. 5.5)

Die Katalysatoren 7 und 8, die nach der Lagerung die höchsten Umsätze und Ausbeuten erzielten, weisen auch den größten Anteil von besonders kleinen Partikeln im Bereich zwischen <1,0–1,5 nm auf. Partikelgrößen zwischen 1,0–2,0 nm bzw. 1,5–2,5 nm dominieren bei den Katalysatoren 9 und 10, bei denen bereits Einbußen in der Katalysatoraktivität registriert wurden. Somit konnte im Rahmen dieser Untersuchung ein temperaturabhängiges Wachstum der Goldnanopartikel nachgewiesen werden. Ähnliche Partikelgrößenverteilungen können bei Katalysatorproben 11 und 9 bzw. 12 und 10 beobachtet werden, obwohl die Katalysatoren 11 und 12 nahezu identische und im Vergleich zu 9 und 10 wesentlich schlechtere DSA-Umsätze und C9-Produktausbeuten erzielten. Diese widersprüchlichen Ergebnisse können an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden. Aus der Partikelgrößenverteilung der Probe 11 ist aber ersichtlich, dass dieser Katalysator im direkten Vergleich zu 9 weitaus weniger Partikel im Bereich zwischen 1,5–2,0 nm sowie einen höheren Anteil von größeren Partikeln zwischen 2,0–5,0 nm aufweist. Dahingegen zeigt Katalysator 12 im Vergleich zur Probe 10 sowohl einen höheren Anteil von kleinen Goldkristalliten (<1,0–1,5 nm) als auch von Partikeln >3,0 nm. Die STEM-Bilder

stehen aber im Einklang mit den aus der DSA-Spaltung erhaltenen Ergebnissen. Eine vor der Lagerung durchgeführte Kalzinierung scheint in der Tat einen stabilisierenden Effekt auf die Goldnanopartikel zu bewirken, obgleich auch ein Agglomerieren bei erhöhter Temperaturführung (250 °C) während des Nachbehandlungsschrittes nicht ausgeschlossen werden kann. Daher waren nach einer dreimonatigen Lagerung die resultierenden Partikel der zuvor kalzinierten Proben (7, 9 und 11) kleiner als die der entsprechenden, lediglich getrockneten Katalysatoren (8, 10 und 12) und erzielten in geringen Maße auch höhere DSA-Umsätze und AA-Ausbeuten (vgl. Tab. 5.6). Dementsprechend konnte im Rahmen dieser Versuchsreihe das von Zanella et al. beobachtete Phänomen, dass unreduzierte Goldkatalysatoren eine erhöhte Lagerungsstabilität besitzen und nicht zur Goldsinterung neigen [21], nicht bestätigt werden. Aufgrund der Tatsache, dass in den bislang veröffentlichten Forschungsarbeiten zum Alterungsverhalten von Goldkatalysatoren überwiegend das System Au/TiO₂ verwendet wurde, ist es nicht möglich zu beurteilen, ob und inwieweit die Desaktivierungstendenz und Alterungsgeschwindigkeit vom Trägermaterial beeinflusst wird. Da der Träger einen wesentlichen Einfluss auf die Stabilität der Goldnanopartikel [49,63] hat, ist eine vom Trägermaterial abhängige Alterung durchaus vorstellbar.

Die Beobachtung, dass alle Katalysatoren nach bereits kurzer Lagerungszeit eine Desaktivierung aufweisen, zeigt auf, wie problematisch sich eine Lagerung von frisch hergestellten Goldkatalysatoren gestaltet. Zur Gewährleistung von aktiven und selektiven Katalysatoren sowie reproduzierbaren Ergebnissen ist die Verwendung von frisch hergestellten Goldkatalysatoren demnach zwingend notwendig.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Desaktivierungserscheinungen von Goldkatalysatoren sowohl in der eigentlichen Reaktion als auch während der Lagerung ein gravierendes Problem darstellen.

Recyclingversuche offenbarten, dass das Katalysatorsystem Au/Al₂O₃ keine beständige Langzeitstabilität aufweist. Bereits nach einmaligem Einsatz in der DSA-Spaltung wurde eine erhebliche Minderung der C9-Zielproduktausbeuten sowie DSA-Umsätze (s. Abb. 5.30) verzeichnet. Als Ursprung der Katalysatoralterung während der Reaktion konnten zwei Phänomene I) Goldleaching und II) Goldpartikelwachstum identifiziert werden.

Untersuchungen zur lagerungsbedingten Alterung in einem Zeitraum von drei Monaten sowie einem Jahr zeigten den bedeutenden Einfluss der gewählten Lagerungsbedingungen wie Atmosphäre (Vakuum, Argon und Luft), Lichtzufuhr (Tageslicht und Dunkelheit) und Temperatur (RT, 5°C und -15 °C) auf die Goldpartikelreifung und demzufolge auch auf die resultierende Katalysatoraktivität und/oder -selektivität. Das Partikelwachstum und demgemäß auch die Katalysator-desaktivierung konnten unter den gewählten Lagerungsbedingungen nicht gänzlich verhindert werden. Regenerierungsmaßnahmen an den über ein Jahr gealterten

Katalysatoren bei Raumtemperatur sowie 250 °C unter synthetischer Luft oder H₂-Atmosphäre konnten keinen messbaren Effekt erzielen. Zur Minimierung von Alterungserscheinungen sind offensichtlich eine inerte Atmosphäre (Ar oder Vakuum), Lichtausschluss und eine möglichst niedrige Temperatur (z.B. -15 °C) während der gesamten Lagerungszeit erforderlich. Zudem sollten die Katalysatoren möglichst kurz gelagert oder bestenfalls nur frisch in der Reaktion eingesetzt werden, um reproduzierbare Resultate zu erhalten.

6. Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Schwerpunkte zur oxidativen Spaltung dihydroxylierter Fettsäuren und Fettsäurederivaten an Goldträgerkatalysatoren untersucht:

1. Screening unterschiedlicher Gold-Träger-Kombinationen zur Synthese von Mono- sowie Dicarbonsäuren und Optimierung der Reaktionsparameter nach Etablierung der GC/MS-Analytik
2. Reaktionsmechanistische Aufklärung der aeroben DSA-Spaltung
3. Prüfung der Lagerungs- sowie Langzeitstabilität von Goldkatalysatoren

Der Einsatz metalloxid-geträgerter Goldkatalysatoren wie Au/CeO₂, Au/Al₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/Fe₃O₂ und Au/Mg(OH)₂ in der oxidativen Spaltung dihydroxylierter Fettsäurederivate hat gezeigt, dass Au/Al₂O₃ der aktivste und ebenfalls selektivste Katalysator zur Synthese der Mono- sowie Dicarbonsäure Pelargon- und Azelainsäure ist. Der Vergleich der Katalysatorcharakteristika wie Goldbeladung, durchschnittliche Partikelgröße und spezifische Goldoberfläche führte zu dem Resultat, dass die Goldpartikelgröße das wichtigste Kriterium für die Katalysatoraktivität und -selektivität darstellt. Offensichtlich ist in der aeroben Fettsäurespaltung eine Goldpartikelgröße unterhalb von 1,5–2 nm, am idealsten unter 1 nm, erforderlich, um einen möglichst aktiven und selektiven Katalysator zu erhalten. Aufgrund der Tatsache, dass die Beladung der Katalysatoren erheblich variierte und verschiedene Prozeduren zur Katalysatorpräparation herangezogen wurden, konnte nicht geklärt werden, welchen Einfluss die eigentliche Herstellungsmethode auf die Goldpartikelgröße und Morphologie hat und inwieweit die resultierenden Katalysatoreigenschaften tatsächlich nur auf die Natur des Trägermaterials zurückzuführen sind. Zur Klärung dieser Frage müssten umfangreiche Studien folgen, in denen die zu prüfenden Metalloxid-geträgerten Katalysatorsysteme jeweils nach derselben Präparationsmethode herzustellen sind. Die Goldträgerkatalysatoren müssten anschließend umfangreich charakterisiert und in der oxidativen Fettsäurespaltung auf ihre Eignung überprüft werden.

Für den Einsatz des Katalysators Au/Al₂O₃ nach Variation der Reaktionsparameter sowie in Anlehnung an die Forschungsergebnisse von A. Janz [20] wurden folgende optimale Reaktionsbedingungen in der Fettsäurespaltung erhalten: 1 mmol Substrat, 5 mmol NaOH, 0,2 mol% Au, 80 °C, 5 bar O₂, 20 ml H₂O, 260 min.

Als zentraler Schwerpunkt dieser Arbeit wurden reaktionsmechanistische Studien zur aeroben DSA-Spaltung ausgeführt. Durch Stabilitätsuntersuchungen der C8- und C9-Produkte sowie anhand von Konzentrations-Zeit-Diagrammen aus der DSME-Spaltung konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass sich AA und PA sowie CA und SA durch Parallelreaktionen bilden. Darüber hinaus waren die C8- sowie C9-Mono- und Dicarbon-

säuren unter den zur DSA-Spaltung eingesetzten Parametern stabil und führten nicht zur Bildung weiterer Spalt- oder Zersetzungsprodukte.

Die DSA-Isomerisierung, ein bislang noch nicht in der Literatur zur Fettsäurespaltung beschriebenes Phänomen, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig beobachtet und grundlegend erforscht. Es konnte nachgewiesen werden, dass ausschließlich die gleichzeitige Präsenz von Sauerstoff und Goldkatalysator $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zu einer Isomerisierung beider Diastereomere führt. Ferner offenbarte die zeitliche Verfolgung der erythro- und threo-DSA während der aeroben Spaltung am Goldkatalysator eine bereits zu Beginn der Reaktion stattfindende Isomerisierung der erythro-Form, während beim Einsatz der threo-DSA als Substrat unter identischen Reaktionsbedingungen kein erythro-Diastereomer in den Gaschromatogrammen detektiert werden konnte. Die Tatsache, dass eine Isomerisierung beider Diastereomere unter Reaktionsbedingungen ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 5 bar Ar und lediglich mit Sauerstoff angereicherte NaOH-Lösung) erfolgte, die nicht zum Reaktionsstart der oxidativen Spaltung führten, lässt die Hypothese zu, dass entweder die erythro-DSA bevorzugt am Goldkatalysator gespalten wird, oder dass das threo-Diastereomer kontinuierlich am Katalysator isomerisiert, so dass die Hauptprodukte AA sowie PA hauptsächlich aus der aeroben Spaltung der erythro-DSA resultieren. Zur genauen Klärung dieses Sachverhalts müssten in weiterführenden Forschungsprojekten Simulationen sowie DFT-Rechnungen erfolgen, anhand derer die vorliegenden Substrat-Katalysator-Wechselwirkungen sowie Oberflächenphänomene aufgezeigt und verstanden werden können.

Die interessante und wichtige Frage, ob der vorliegende Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von Radikalen verläuft oder radikalische Nebenreaktionen auftreten, konnte leider nicht eindeutig beantwortet werden. Der Einsatz von Radikalkettenstartern und Radikalfängern in einem basischen Reaktionssystem wurde zuvor noch nicht in der Literatur beschrieben. Da visuelle Veränderungen der Reaktionssuspension (Farbe der Lösung und Struktur des Katalysators) erfolgten, kann nicht zweifelsfrei davon ausgegangen werden, dass die Radikalkettenstarter und -fänger in einer NaOH-Lösung noch als solche fungieren. Die Tatsache, dass in den bisherigen Versuchen lediglich C8- und C9-Mono- und Dicarbonsäuren als kurzkettige Produkte erhalten wurden, führte aber zu der Annahme, dass der vorliegende Mechanismus eher über α -Hydroxyketone und/oder Diketone, deren aerobe Spaltung ebenfalls zu AA, PA, CA und SA führt, verläuft. Radikalische Reaktionen können zwar bei der Verwendungen von ungesättigten Fettsäuren und Fettsäurederivaten keinesfalls gänzlich ausgeschlossen werden, treten aber hier vermutlich nicht oder nur unwesentlich in Erscheinung.

Wichtige Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der goldkatalysierten DSA-Spaltung konnten anhand von Markierungsversuchen mit $^{18}\text{O}_2$ als Oxidationsmittel sowie in einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung als Reaktionsmedium erlangt werden. In beiden Fällen erfolgte eine

^{18}O -Insertion in den C9-Hauptprodukten AA und PA, jedoch wurden in Abhängigkeit von den eingesetzten ^{18}O -Quellen unterschiedliche Isotopenmuster erhalten. Der Einsatz des markierten Oxidationsmittels führte zur Bildung von sowohl ^{16}O - als auch einfach ^{18}O -markierter AA. Aus der Verwendung einer $\text{Na}^{18}\text{OH}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Lösung resultierte überwiegend eine einfache sowie mehrfache ^{18}O -Insertion im AA-Molekül, die nicht durch einen OH-Gruppenaustausch in den Carboxylgruppen des Produktes oder gar des Substrates zu erklären war.

Im Einklang mit allen bisherigen Erkenntnissen aus den reaktionsmechanistischen Studien steht der Mechanismus der oxidativen Dehydrierung von DSA. Die Bildung der Nebenprodukte (CA und SA) kann über eine basenkatalysierte Hydratisierung α,β -ungesättigter Ketone mit anschließender oxidativer Spaltung wahrscheinlich gemacht werden. Darüber hinaus werden Reaktionen wie baseninduzierte Veresterung und/oder Aldolkondensation zur Erklärung höhermolekularer Nebenprodukte in Erwägung gezogen.

Untersuchungen zur Langzeit- sowie Lagerstabilität deckten die Defizite des Katalysatorsystems $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ auf. Recyclingversuche, in denen der Katalysator insgesamt fünfmal in der DSA-Spaltung verwendet wurde, zeigten erhebliche Einbußen im DSA-Umsatz sowie in den C9-Zielproduktausbeuten, die bereits nach einmaligem Katalysatoreinsatz zu verzeichnen waren. Die Katalysatordeaktivierung war sowohl auf ein Goldleaching als auch auf eine Goldpartikelreifung zurückzuführen. Eine irreversible Katalysatoralterung erfolgte aber auch bereits während der Lagerung von $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Lagerungszeit sowie den vorherrschenden Lagerungsbedingungen wie Atmosphäre, Lichtexposition und Temperatur. Als Ursache für die lagerungsbedingte Desaktivierung konnte eine Goldpartikelreifung identifiziert werden, die aber während einer kurzen Lagerungszeit (max. 3 Monate) unter inerten Bedingungen (Ar und Vakuum), unter Lichtausschluss und bei niedrigen Temperaturen (ca. $-15\text{ }^\circ\text{C}$) weitestgehend minimiert werden konnte. Zudem wurde bewiesen, dass eine Kalzinierung direkt nach der Katalysatorpräparation zur Stabilisierung der $\text{Au}(0)$ -Partikel führte und diese während der nachfolgenden Lagerung eine weitaus geringere Neigung zur Sinterung aufwiesen als unreduzierte $\text{Au}(\text{III})$ -Spezies.

Neben den bereits erwähnten Nachteilen der Goldkatalysatoren wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine schlechte Reproduzierbarkeit der mittels DP_{NaOH} -Präparationstechnik hergestellten Katalysatoren, die bereits von Wolf et al. [63] beschrieben wurde, beobachtet. Trotz Verwendung gleicher Präparationsparameter wie Volumen des Lösungsmittels, Konzentration der Goldprecursor-Lösung, Temperatur, pH-Wert u.v.m. war es nicht möglich, einen Katalysator mit übereinstimmenden Charakteristika (Goldbeladung, Partikelgrößenverteilung etc.) und Kenngrößen (erzielter DSA-Umsatz und C9-Ausbeuten) herzustellen. Folglich ist zum Vergleich der erzielten Resultate die Verwendung derselben Katalysatorcharge zwingend erforderlich. Darüber hinaus sollten sämtliche Versuchsreihen in ei-

nem möglichst kurzen Zeitraum erfolgen, um die tatsächliche Aktivität und Selektivität des Katalysators ohne desaktivierende Einflüsse während der Lagerung zu prüfen.

Diese Arbeit konnte bereits das enorme Potential einer umweltfreundlichen und nachhaltigen Syntheseroute zur Herstellung von Azelainsäure und Pelargonsäure auf der Basis dihydroxylierter Fettsäuren und Fettsäurederivaten als Substrate aufzeigen. Bedauerlicherweise war eine Direktspaltung von Ölsäure an den untersuchten Goldträgerkatalysatoren mit Sauerstoff als Oxidationsmittel in einem wässrigen Reaktionsmedium nicht erfolgreich. Im Fokus zukünftiger Forschungsarbeiten zur Direktspaltung von Fettsäuren sollte insbesondere der Einsatz von heterogenen Bimetallkatalysatoren stehen. Goldbasierte, bimetallische Trägerkatalysatoren, die z.B. Kupfer oder Palladium als zweite Aktivkomponente enthalten, haben sich bereits als besonders geeignet erwiesen in der Oxidation von Kohlenmonoxid (Au-Cu/SiO₂ [242]) und Propen (AuCu₃/TiO₂ [243]) sowie in der Selektivoxidation von Alkoholen (Au-Pd/TiO₂ [244]). Synergetische Effekte diverser Gold-Bimetallkatalysatoren, die eine wesentlich geringere Neigung zur Goldpartikelreifung sowie eine größere Stabilität gegenüber desaktivierenden Einflüssen (z.B. Überoxidation) aufweisen, wurden bereits in einem Übersichtsartikel [245] vorgestellt. Darüberhinaus könnten Zweitmetalle wie Cu, Co, Ag, Ni zur Aktivierung des Sauerstoffs beitragen, um eine aerobe Direktspaltung ungesättigter Fettsäuren zu ermöglichen.

7. Literaturverzeichnis

- [1]: Spitzentechnologie ohne Ende, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow, 2011.
- [2]: D. Peters, N. Holst, B. Herrmann, S. Lulies, H. Stolte, Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 3. Auflage, Gülzow, 2010.
- [3]: A. Behr, J. P. Gomes, Eur. J. Lipid Sci. and Technol. 112 (2010) 31–50.
- [4]: A. Raschka, M. Carus, Stoffliche Nutzung von Biomasse – Basisdaten für Deutschland, Europa und die Welt, Erster Teilbericht zum F+E-Projekt: „Ökologische Innovationspolitik – mehr Ressourceneffizienz und Klimaschutz durch nachhaltige stoffliche Nutzung von Biomasse“, nova-Institut GmbH, Hürth, 2012.
- [5]: Förderprogramm nachwachsender Rohstoffe, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), Berlin, 2012.
- [6]: B. Cornils, P. Lappe, Dicarboxylic Acids, Aliphatic. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim (Deutschland), 2002.
- [7]: M. C. Spellman, S. H. Pincus, Clin. Ter. 20 (1998) 711–721.
- [8]: K. D. Carlson, V. E. Sohns, R. B. Perkins, E. L. Huffman, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 16 (1977) 95–101.
- [9]: T. Eapen, Miles Inc., US Patent 5281647, 1992.
- [10]: M. Scherer, S. Busch, J. Röder, R. Iking, D. Rettemeyer, V. Bala, Cognis IP Management GmbH, WO Patent 2007144079, 2007.
- [11]: D. Dietrich, C. Kaiser, F. Falk, Journal für praktische Chemie 30 (1965) 158–162.
- [12]: Chemische Nutzung heimischer Pflanzenöle, Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe e.V. (FNR), Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster, 1998.
- [13]: A. Behr, Abschlussbericht: Katalytische Oxidation von Ölsäure und ihre katalytische Spaltung zur Azelainsäure, Förderkennzeichen: 22022907 bzw. 07NR229, 2011.
- [14]: T. Hida, J. Kikuchi, M. Makoto, H. Nogusa, Org. Process Res. Dev. 14 (2010) 1485–1489.
- [15]: M. Ullrich, P. Hannen, M. Roos, Evonik Degussa GmbH, EP Patent 2573062, 2013.
- [16]: Position Paper – Change in the Raw Materials Base, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh), Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (DECHEMA), Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK), Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI), Frankfurt, 2010.
- [17]: P. Anastas, N. Eghbali, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 301–312.
- [18]: A. Köckritz, A. Martin, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 110 (2008) 812–824.
- [19]: A. Köckritz, A. Martin, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 113 (2011) 83–91.

- [20]: A. Janz, Dissertation, Universität Rostock, Rostock (Deutschland) 2011.
- [21]: R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107–108 (2005) 768–777.
- [22]: B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *Catal. Lett.* 89 (2003) 109–114.
- [23]: T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interf. Anal.* 31 (2001) 73–78.
- [24]: J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH-Verlag, Weinheim, 1996.
- [25]: H. Bremer, K.-P. Wendlandt, *Heterogene Katalyse – Eine Einführung*, Akademie-Verlag, Berlin, 1978.
- [26]: I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [27]: E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, *Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hong Kong, London, Mailand, Paris, Tokyo, 1995.
- [28]: M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [29]: F. Pinna, *Catal. Today* 41 (1998) 129–137.
- [30]: C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 17–60.
- [31]: J. Haber, *Pure & Appl. Chem.* 63 (1991) 1227–1246.
- [32]: T. Mallat, A. Baiker, *Appl. Catal. A* (1992) 147–163.
- [33]: A.P. Markusse, B. F. M. Kuster, J. C. Schouten, *J. Mol. Catal. A* 158 (2000) 215–222.
- [34]: A.P. Markusse, B. F. M. Kuster, D. C. Konigsberger, G. B. Marin, *Catal. Lett.* 55 (1998) 141–145.
- [35]: Y. Guan, E. J. M. Hensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9578–9582.
- [36]: C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2077–2095.
- [37]: M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* 81 (2003) 547–559.
- [38]: S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* 206 (2002) 242–247.
- [39]: M. Haruta, *Chem. Record* 3 (2003) 75–87.
- [40]: S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227–235.
- [41]: G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 444–445.
- [42]: G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold Bull.* 6 (1973) 102–105.
- [43]: M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 16 (1987) 405–408.
- [44]: B. Nkosi, N. J. Coville, G. J. Hutchings, *Appl. Catal.* 43 (1988) 33–39.
- [45]: A. Alshammari, Dissertation, Universität Rostock, Rostock (Deutschland), 2010.
- [46]: C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, *Gold Bull.* 35 (2002) 111–117.
- [47]: A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* 118 (2006) 8064–8105.
- [48]: E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1999.

- [49]: G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 319–388.
- [50]: K. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 272–276.
- [51]: R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.* 37 (2004) 72–124.
- [52]: D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., CRC Press, 2005–2006.
- [53]: M. Concepción Gimeno, *The Chemistry of Gold*. In: *Modern Supramolecular Gold Chemistry – Gold-Metal Interactions and Applications*. Eds.: A. Laguna, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, 1–63.
- [54]: G. C. Bond, *Gold Bull.* 5 (1972) 11–13.
- [55]: Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijiwa, S. Arai, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 115–123.
- [56]: G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, *Catalytic Science Series*, Vol. 6, 2006.
- [57]: M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647–1650.
- [58]: L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10437–10445.
- [59]: A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9573–9578.
- [60]: S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, A. M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* 47 (1997) 273–276.
- [61]: R. D. Waters, J. J. Weimer, J. E. Smith, *Catal. Lett.* 30 (1995) 181–188.
- [62]: Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* 301 (2003) 935–938.
- [63]: A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 1–13.
- [64]: P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11430–11439.
- [65]: T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bliigaard, J. K. Nørskov, *Top. Catal.* 44 (2007) 15–26.
- [66]: J. Meier, J. Schiøtz, P. Liu, J. K. Nørskov, U. Stimming, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 440–444.
- [67]: M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* 64 (2000) 101–106.
- [68]: H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *J. Catal.* 216 (2003) 425–432.
- [69]: M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346.
- [70]: S. Galvagno, G. Parravano, *J. Catal.* 55 (1978) 178–190.
- [71]: G. Mie, *Ann. Phys.* 25 (1908) 377–445.
- [72]: P. Bückner, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg (Deutschland), 2007.
- [73]: E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6042–6108.
- [74]: H. A. Wegner, M. Auzias, *Angew. Chem.* 123 (2011) 8386–8397.

- [75]: C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Catal.* 238 (2006) 497–501.
- [76]: G. Zhang, Y. Peng, L. Cui, L. Zang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 3112–3115.
- [77]: C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* (2005) 3451–3453.
- [78]: S. Biella, M. Rossi, *Chem. Commun.* (2003) 378–379.
- [79]: L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* 176 (1998) 552–560.
- [80]: S. E. Davis, B. N. Zope, R. J. Davis, *Green Chem.* 14 (2012) 143–147.
- [81]: S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Today* 72 (2002) 43–49.
- [82]: U. Prüße, K. Heidkamp, N. Decker, M. Hermann, K.-D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* 82 (2010) 1231–1237.
- [83]: E. Grünewald, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig (Deutschland), 2012.
- [84]: M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301–309.
- [85]: T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 178 (1998) 566–575.
- [86]: N. Macleod, J. M. Keel, R. M. Lambert, *Appl. Catal. A* 261 (2004) 37–46.
- [87]: W. J. Bartley, S. Jobson, G. G. Harkreader, M. Kitson, M. Lemanski, BP Chemicals Limited, US Patent 5274181, 1993.
- [88]: J. K. Edwards, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9192–9198.
- [89]: J. A. Lopez-Sanchez, N. Dimitratos, P. Miedziak, E. Ntainjua, J. K. Edwards, D. Morgan, A. F. Carley, R. Tiruvalam, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1921–1930.
- [90]: P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* (2002) 2058–2059.
- [91]: M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today* 2002, 74, 265–269.
- [92]: H. Sakurai, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 102 (1993) 125–136.
- [93]: H. Sakurai, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 127 (1995) 93–105.
- [94]: H. Sakurai, M. Haruta, *Catal Today* 29 (1996) 361–365.
- [95]: M. Bowker, L. Millard, J. Greaves, D. James, J. Soares, *Gold Bull.* 37 (2004) 170–173.
- [96]: M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, T. Nakamori, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A* 213 (2004) 251–255.
- [97]: M. A. Bhakta, H. A. Taylor, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1264–1270.
- [98]: B. Nkosi, N. J. Coville, G. J. Hutchings, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 71–72.
- [99]: V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Appl. Catal. A* 270 (2004) 135–141.
- [100]: D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.* 158 (1996) 354–355.

- [101]: D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 275–283.
 - [102]: M. Haruta, *Cattech* 6 (2002) 102–115.
 - [103]: J. R. Mellor, A. Palazov, B. S. Grigorova, J. F. Greyling, K. Reddy, M. P. Letsoalo, J. H. Marsh, *Catal. Today* 72 (2002) 145–156.
 - [104]: M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catal. Commun.* 4 (2003) 471–476.
 - [105]: M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 135–141.
 - [106]: M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
 - [107]: A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A* 182 (1999) 9–28.
 - [108]: R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634–7642.
 - [109]: R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191 (2000) 430–437.
 - [110]: P. J. Murphy, G. Stevens, M. S. LaGrange, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 479–494.
 - [111]: J. A. Peck, C. D. Tait, B. I. Swanson, G. E. Brown Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 671–676.
 - [112]: F. Farges, J. A. Sharps, G. E. Brown Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993) 1243–1252.
 - [113]: P. J. Murphy, M. S. LaGrange, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 3515–3526.
 - [114]: S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A. Van Dorsselaer, E. Leize, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 203–210.
 - [115]: S.-J. Lee, A. Gavriilidis, *J. Catal.* 206 (2002) 305–313.
 - [116]: R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357–367.
 - [117]: R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* 223 (2004) 328–339.
 - [118]: T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Tadahiro, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, *Heterogeneous Catalysis by Gold*. In: *Advances in Catalysis* 55, Eds.: B. C. Gates, N. C. Jentoft, Elsevier Inc., Amsterdam, London, Oxford, Waltham, San Diego, 2012, 1–126.
 - [119]: F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.* 231 (2005) 105–114.
 - [120]: L. Prati, G. Martra, *Gold Bull.* 32 (1999) 96–101.
 - [121]: F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catal. Today* 61 (2000) 165–172.
 - [122]: Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* 223 (2004) 122–133.
 - [123]: M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett.* 51 (1998) 53–58.
 - [124]: Y.-J. Chen, C.-T. Yeh, *J. Catal.* 200 (2001) 59–68.
-

- [125]: M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Mol. Catal. A* 199 (2003) 73–84.
- [126]: B. L. Moroz, P. A. Pyrjaev, V. I. Zaikovskii, V. I. Bukhtiyarov, *Catal. Today* 144 (2009) 292–305.
- [127]: L. A. Brey, T. E. Wood, G. M. Buccellato, M. Jones, C. S. Chamberlain, A. R. Sieler, 3M Innovative Properties Company, WO Patent 2005030382, 2005.
- [128]: J. T. Brady, L. A. Brey, G. M. Buccellato, C. S. Chamberlain, J. S. Huberty, A. R. Siedle, T. E. Wood, 3M Innovative Properties Company, WO Patent 2006074126, 2006.
- [129]: A. Fernandez, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipé, J.-M. Herrmann, H. Dexpert, F. Villain, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3303–3309.
- [130]: D. Li, J. T. McCann, M. Gratt, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* 394 (2004) 387–391.
- [131]: W. Chen, W. Cai, L. Zhang, G. Wang, L. Zhang, *J. Coll. Inter. Sci.* 238 (2001) 291–295.
- [132]: T. Uematsu, L. Fan, T. Maruyama, N. Ichikuni, S. Shimazu, *J. Molec. Catal. A* 182–183 (2002) 209–214.
- [133]: P. A. Sermon, G. C. Bond, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* (1979) 385–394.
- [134]: H. S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, M. C. Kung, *J. Catal.* 210 (2002) 375–386.
- [135]: L. Delannoy, N. El Hassen, A. Musi, N. Nguyen Le Ton, J.-M. Krafft, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22471–22478.
- [136]: M. Bowker, A. Nuhu, J. Soares, *Catal. Today* 122 (2007) 245–247.
- [137]: F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *Chem. Commun.* (2004) 1642–1643.
- [138]: F. Moreau, G. C. Bond, *Catal. Today* 122 (2007) 260–265.
- [139]: S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1991) 695–704.
- [140]: M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R. M. Torres Sanchez, *Catal. Today* 29 (1996) 443–447.
- [141]: G. K. Bethke, H. H. Kung, *Appl. Catal. A* 194–195 (2000) 43–53.
- [142]: G. A. Parks, P. L. de Bruyn, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 967–973.
- [143]: G.V. Franks, L. Meagher, *Colloids Surf. A* 214 (2003) 99–110.
- [144]: J. P. Brunelle, *Pure & Appl. Chem.* 50 (1978) 1211–1229.
- [145]: R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62–72.
- [146]: M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 54 (1999) 381–390.
- [147]: M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Lett.* 56 (1998) 195–197.
- [148]: W. H. R. Shaw, J. J. Bordeaux, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4729–4733.

- [149]: A. M. Islam, B. Z. Chowdhry, M. J. Snowden, *Adv. Colloid Interface Sci.* 62 (1995) 109–136.
- [150]: E. Pefferkorn, J. Widmaier, *Colloids Surf. A* 145 (1998) 25–35.
- [151]: R. Höfer, P. Daute, R. Grützmacher, A. Westfechtel, *J. Coat. Tech.* 69 (1997) 65–72.
- [152]: W. Baltes, *Lebensmittelchemie*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2007.
- [153]: W.-H. Kunau, *Angew. Chem.* 4 (1976) 97–111.
- [154]: W. Stoffel, W. Ecker, H. Assad, H. Sprecher, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 335 (1970) 1545–1554.
- [155]: P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie: Eine Einführung*, 9. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1988.
- [156]: Margarine-Institut für gesunde Ernährung e.V., www.margarine-institut.de/presse2/index.php3?id=76, Zugriff: 15.08.2013.
- [157]: I. Hermans, T. L. Nguyen, P. A. Jacobs, J. Peeters, *ChemPhysChem* 6 (2005) 637–645.
- [158]: B. B. Wentzel, P. L. Alsters, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 3453–3464.
- [159]: M. G. Simic, *J. Chem. Educ.* 58 (1981) 125–131.
- [160]: K. A. Tallman, B. Roschek, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9240–9247.
- [161]: F. He, Q.-H. Pan, Y. Shi, X.-T. Zhang, C.-Q. Duan, *J. Mass. Spectrom.* 44 (2009) 633–640.
- [162]: C. G. Goebel, A. C. Brown, H. F. Oehlschlaeger, R. P. Rolfes, Emery Industries Inc., US Patent 2813113, 1957.
- [163]: R. Frische, K. Hegwein, J. Volkheimer, Dr. Frische GmbH, US Patent 06455715, 2002.
- [164]: G. Izumi, *Kogyo Kagaku Zasshi* 61 (1958) 1475–1477.
- [165]: R. G. Ackman, M. E. Retson, L. R. Gallay, F. A. Vandenheuvel, *Can. J. Chem.* 39 (1961) 1956–1963.
- [166]: A. A. H. Kadhum, B. A. Wasmi, A. B. Mohamad, A. A. Al-Amiery, M. S. Takriff, *Res. Chem. Intermed.* 38 (2012) 659–668.
- [167]: F. O. Ayorinde, G. Osman, R. L. Shepard, F. T. Powers, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65 (1988) 1774–1777.
- [168]: A. Grun, F. Wittka, *Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze* 32 (1925) 257–259.
- [169]: S. Murai, H. Hamano, *Waseda Oyo Kagaku Kaiho* 17 (1940) 114–116.
- [170]: S. Kawahara, *Nara Gakugei Daigaku Kiyo* 5 (1955) 57–60.
- [171]: V. W. Advani, B. Y. Rao, C. V. N. Rao, *J. Oil Tech. Assoc. India* 8 (1976) 27–30.
- [172]: B. R. Travis, R. S. Narayan, B. Borhan, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 3824–3825.

- [173]: B. Borhan, B. R. Travis, J. M. Schomaker, Board of Trustees of Michigan State University, US Patent 2003149299, 2003.
- [174]: T. A. Foglia, P. A. Barr, A. J. Malloy, M. J. Constanzo, J. Am. Oil Chem. Soc. 54 (1977) 870A–872A.
- [175]: S. Warwel, M. Rüschen Klaas, Lipid Technol. 9 (1997) 10–14.
- [176]: F. Zimmermann, E. Meux, J.-L. Mieloszynski, J.-M. Lecuireb, N. Oget, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 3201–3203.
- [177]: M. Rüschen Klaas, P. Bavaj, S. Warwel, Fat Sci. Technol. 97 (1995) 359–367.
- [178]: Emery Oleochemicals, www.emeryoleo.com/ozone-acids.php, Zugriff: 26.09.2013.
- [179]: A. Katsura, Nippon Synthetic Chem Ind Co LTD:THE, JP Patent 05004938, 1993.
- [180]: S. E. Turnwald, M. A. Lorier, L. J. Wright, M. R. Mucalo, J. Mat. Sci. Lett. 17 (1998) 1305–1307.
- [181]: T. B. Khlebnikova, Z. P. Pai, L. A. Fedoseeva, Y. V. Matsat, React. Kinet. Catal. Lett. 98 (2009) 9–17.
- [182]: E. Antonelli, R. D'Aloisio, M. Gambaro, T. Fiorani, C. Venturello, J. Org. Chem. 63 (1998) 7190–7206.
- [183]: Z. P. Pai, A. G. Tolstikov, P. V. Berdnikova, G. N. Kustova, T. B. Khlebnikova, N. V. Selivanova, A. B. Shangina, V. G. Kostrovskii, Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 54 (2005) 1847–1854.
- [184]: A. Godard, P. De Caro, S. Thiebaud-Roux, E. Vedrenne, Z. Mouloungui, J. Am. Oil Chem. Soc. 90 (2013) 133–140.
- [185]: A. Johnstone, P. J. Middleton, W. R. Sanderson, M. Service, P. R. Harrison, Stud. Surf. Sci. Catal. 82 (1994) 609–614.
- [186]: D. K. Srivastava, M. M. Kgaphola, NDSU Research Foundation, US Patent 5380931, 1995.
- [187]: H. Nouredini, M. Kanabur, J. Am. Oil Chem. Soc. 76 (1999) 305–312.
- [188]: A. Behr, N. Tenhumberg, A. Wintzer, RSC Adv. 3 (2013) 172–180.
- [189]: D. Swern, H. B. Knight, J. T. Scanlan, W. C. Ault, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 1132–1135.
- [190]: Svenska Oljeslageriaktiebolaget, GB Patent 652355, 1946.
- [191]: Celanese Corporation of America, GB Patent 809451, 1955.
- [192]: K. Kawamoto, T. Yoshioka, Mitsui Petrochemical Industries Ltd., US Patent 4331608, 1982.
- [193]: H. Yonehara, Y. Sumida, Nippon Shokubai Co Ltd., JP Patent 2005325035, 2005.
- [194]: A. Köckritz, M. Blumenstein, A. Martin, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 112 (2010) 58–63.
- [195]: T. Yokoyama, K. Komura, Y. Kiyozumi, T. Nagase, T. Ikeda, F. Mizukami, National Institute of Advanced Industrial & Technology, JP Patent 2005255652, 2004.

- [196]: S. E. Dapurkar, H. Kawanami, T. Yokoyama, Y. Ikushima, *Top. Catal.* 52 (2009) 707–713.
- [197]: M. A. Oakley, S. Woodward, K. Coupland, D. Parker, C. Temple-Heald, *J. Mol. Catal. A* 150 (1999) 105–111.
- [198]: E. Santacesaria, A. Sorrentino, F. Rainone, M. Di Serio, F. Speranza, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2766–2771.
- [199]: E. Santacesaria, M. Ambrosio, A. Sorrentino, R. Tesser, M. Di Serio, *Catal. Today* 79–80 (2003) 59–65.
- [200]: W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1706–1709.
- [201]: F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. A. Herrmann, *Chem. Unserer Zeit* 33 (1999) 192–198.
- [202]: K. Fujitani, H. Manami, M. Nakazawa, T. Oida, T. Kawase, *J. Oleo. Sci.* 58 (2009) 629–637.
- [203]: A. Behr, N. Tenhumberg, *Chem. Ing. Tech.* 84 (2012) 1559–1567.
- [204]: D. G. B. Boocock, S. K. Konar, V. Mao, C. Lee, S. Buligan, *JAOCs* 75 (1998) 1167–1172.
- [205]: A. Lapworth, E. N. Mottram, *J. Chem. Soc.*(1925) 1628–1631.
- [206]: J. E. Coleman, C. Ricciuti, D. Swern, *J. Org. Chem.* 78 (1956) 5342–5345.
- [207]: W. A. Cramp, F. J. Julietti, J. F. McGhie, B. L. Rao, W. A. Ross, *J. Chem. Soc.* (1960) 4257–4263.
- [208]: S. Gross: Colloidal Dispersion of Gold Nanoparticles. In: *Materials Syntheses*. Eds.: U. Schubert, N. Hüsing, R. M. Lain, Springer, Vienna, 2008, 155–161.
- [209]: D. Cunningham, S. Tsubota, N. Kamijo, M. Haruta, *Res. Chem. Intermediates* 19 (1993) 1–13.
- [210]: S. H. Overbury, L. Ortiz-Soto, H. Zhu, B. Lee, M. D. Amiridis, S. Dai, *Catal. Lett.* 95 (2004) 99–106.
- [211]: M. Jia, Y. Shen, C. Li, Z. Bao, S. Sheng, *Catal. Lett.* 99 (2005) 235–239.
- [212]: M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 917–924.
- [213]: G. Walther, L. Cervera-Gontard, U. J. Quade, S. Horch, *Gold Bull.* 42 (2009) 13–19.
- [214]: A. Abad, A. Corma, H. García, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 212–222.
- [215]: G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 723–736.
- [216]: A. Kulik, A. Janz, M.-M. Pohl, A. Martin, A. Köckritz, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114 (2012) 1327–1332.
- [217]: A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [218]: G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.

- [219]: K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, Organische Chemie, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- [220]: A. C. Becker, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig (Deutschland), 2009.
- [221]: F. Recupero, C. Punta, Chem. Rev. 107 (2007) 3800–3842.
- [222]: R. Brückner, Reaktionsmechanismen – Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, 2003.
- [223]: Michael Müller, <http://www.chempage.de/down/vorlesung/oc/OC-Kolloq2.pdf>, Zugriff: 21.11.2013.
- [224]: G. Montaudo, Macromolecules 28 (1995) 7983–7989.
- [225]: L. El Aakel, F. Launay, A. Atlamsani, J.-M. Brégeault, Chem. Commun. (2001) 2218–2219.
- [226]: S. Y. Chin, T. Johann, S. Kotrel, K. Gumlich, J. H. Teles, J. P. Weyrauch, C. D. Pina, E. Falletta, M. Rossi, BASF SE, DE Patent 102008002535, 2008.
- [227]: L. R. Knöpke, Dissertation, Universität Rostock, Rostock (Deutschland), Cuvillier Verlag, Göttingen, 2012.
- [228]: Autorenkollektiv, Organikum, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [229]: T. Mallat, A. Baiker, Catal. Today 19 (1994) 247–284.
- [230]: M. S. Ide, R. J. Davis, Acc. Chem. Res. (2013) in press.
- [231]: M. Conte, H. Miyamura, S. Kobayashi, V. Chechik, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 7189–7196.
- [232]: B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis, Science 330 (2010) 74–78.
- [233]: S. J. Angyal, Top. Curr. Chem. 215 (2001) 1–14.
- [234]: W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, Top. Catal. 44 (2007) 307–317.
- [235]: Y. Shen, S. Zhang, H. Li, Y. Ren, H. Liu, Chem. Eur. J. 16 (2010) 7368–7371.
- [236]: M. J. Walsh, K. Yoshida, M. L. Pay, P. L. Gai, E. D. Boyes, ChemCatChem 4 (2012) 1638–1644.
- [237]: C. Gutiérrez-Wing, J. A. Olmos-Asar, R. Esparza, M. M. Mariscal, M. J. Yacamán, Electrochim. Acta 101 (2013) 301–307.
- [238]: R. Zou, Q. Zhang, Q. Zhao, F. Peng, H. Wang, H. Yu, J. Yang, Colloids Surf. A 372 (2010) 177–181.
- [239]: A. Zwijnenburg, A. Goossens, W. G. Sloof, M. W. J. Crajé, A. M. van der Kraan, L. J. de Jongh, M. Makkee, J. A. Moulijn, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9853–9862.
- [240]: M. Daté, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, M. Haruta, Catal. Today 72 (2002) 89–94.

- [241]: C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin, L. D. Marks, M. C. Kung, H. H. Kung, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 15–24.
- [242]: X. Y. Liu, A. Q. Wang, T. Zhang, D. S. Su, C.-Y. Mou, *Catal. Today* 160 (2011) 103–108.
- [243]: J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R. Chimentão, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, *J. Catal.* 258 (2008) 187–198.
- [244]: D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Science* 311 (2006) 362–365.
- [245]: A. Wang, X. Y. Liu, C.-Y. Mou, T. Zhang, *J. Catal.* 308 (2013) 258–271.

8. Anhang

Abkürzungsverzeichnis

AA	Azelainsäure
AAMME	Azelainsäuremonomethylester
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
BA	Brassylsäure
CA	Caprylsäure
DBA	13,14-Dihydroxybehensäure
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. density functional theory)
DK	9,10-Dioxostearinsäure (Diketon)
DP	Auffällung (engl. deposition precipitation)
DSA	9,10-Dihydroxystearinsäure
DSME	9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester
EA	Erucasäure
ESI	Elektrospray-Ionisierung (engl. electrospray ionisation)
FT	Fourier-Transformation (engl. Fourier transform)
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (engl. gas chromatography mass spectrometry)
HK	9(10)-Hydroxy-10(9)-oxostearinsäure (Hydroxyketon)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. high performance liquid chromatography)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
IEP	Isoelektrischer Punkt
IR	Infrarot (engl. infrared)
IW	Imprägnierung bis zur eintretenden Feuchte (engl. impregnation to incipient wetness)
MO	Methyloleat
MS	Massenspektrometrie (engl. mass spectrometry)
MTBE	tert-Butylmethylether
MTO	Methyltrioxorhenium
NMR	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
OA	Ölsäure

PA	Pelargonsäure
RA	Rizinolsäure
RT	Raumtemperatur
SA	Suberinsäure
STD	Standard: Diethylenglykol-di-n-butylether
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (engl. scanning transmission electron microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl. transmission electron microscopy)
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal

Verwendete Chemikalien

Flüssigkeiten

tert-Butanol (≥ 99 %, Sigma-Aldrich)
tert-Butylmethylether (99 %, AppliChem)
Diethylenglykol-di-n-butylether (99+ %, Acros)
Dimethylsulfoxid-d₆ (99,9 %, VWR)
Erucasäure (90 %, Figma-Aldrich)
Essigester (≥ 99,5 %, Sigma-Aldrich)
Ethanol (≥ 99,5 %, Merck)
Flusssäure (48–51 %, Acros)
n-Hexan (>97 %, Sigma-Aldrich)
Methanol (≥ 99 %, Sigma-Aldrich)
Ölsäure (90 %, ABCR)
Petrolether (Fraktion 40–60 °C, Sigma-Aldrich)
Salpetersäure (≥ 69 %, Sigma-Aldrich)
Salzsäure (37 %, VWR)
Schwefelsäure (98 %, Merck)
Silylierungsmittel Fluka II nach Horning (Fluka)
Sonnenblumenöl (90,4 %, T+T Oleochemie)
Tetrahydrofuran (≥ 99,9 %, Sigma-Aldrich)
Wasser mit 0,1 % Ameisensäure (Sigma-Aldrich)
Wasser (H₂¹⁸O, 97 %, Eurisotop)
Wasserstoffperoxidlösung (30 %, Merck), (50 %, Sigma-Aldrich)

Feststoffe

Aluminiumoxid (TH 100/150, Sasol)
 Azobisisobutyronitril (AIBN, $\geq 99\%$, Fluka)
 Cobalt(II)nitrat (99 %, Acros)
 Gerbsäure (Sigma-Aldrich)
 Hydrochinon ($\geq 99,0\%$, Fluka)
 Kaliumcarbonat (Merck)
 Kaliumhydroxid ($\geq 86\%$, Fluka)
 Kaliumpermanganat (VEB Jenapharm, Laborchemie Apolda)
 Magnesiumhydrogencitrat ($\text{MgHC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck)
 Magnesiumsulfat ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich)
 Methyltrioxorhenium (98 %, Acros)
 Natriumbisulfit (Acros)
 Natriumcitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,5 %, Fluka)
 Natriumhydroxid ($\geq 99\%$, Roth)
 N-Bromsuccinimid (99 %, Aldrich)
 Tetramethylpiperidinyloxyradikal (TEMPO, 99 %, Aldrich)

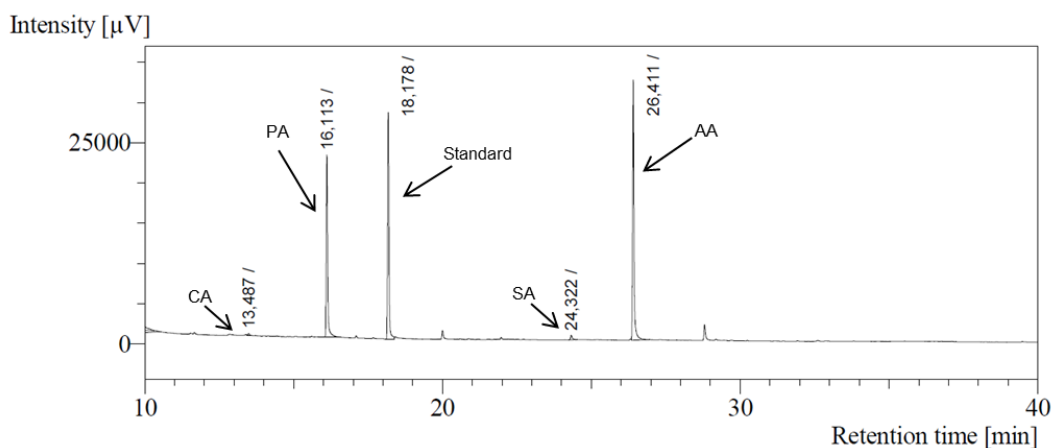
Gase

Sauerstoff ($^{18}\text{O}_2$, 97,1 %, Eurisotop)

Analytik

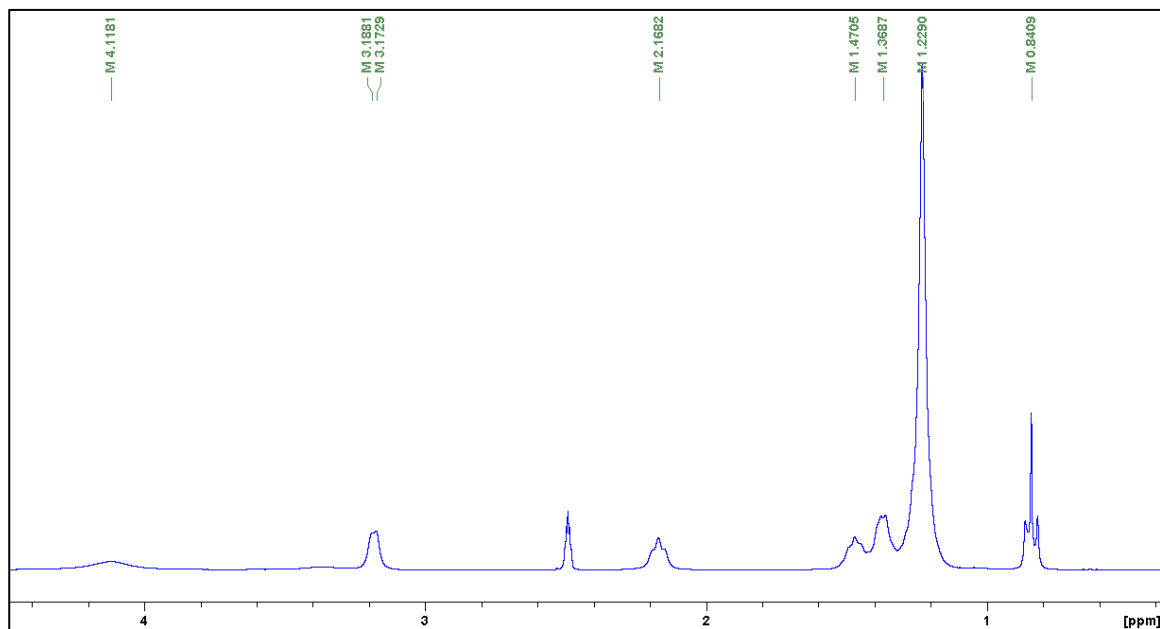
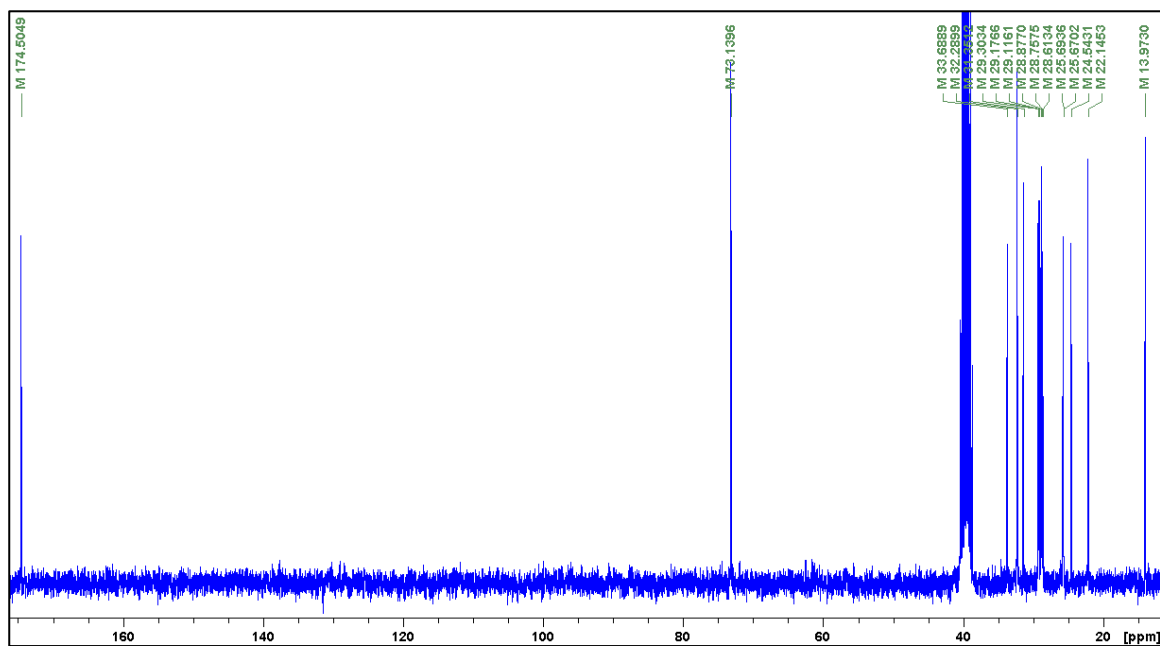
Gaschromatographie

Typisches Gaschromatogramm aus einem Reaktionsansatz (Standard: Diethylenglycol-di-n-butylether):

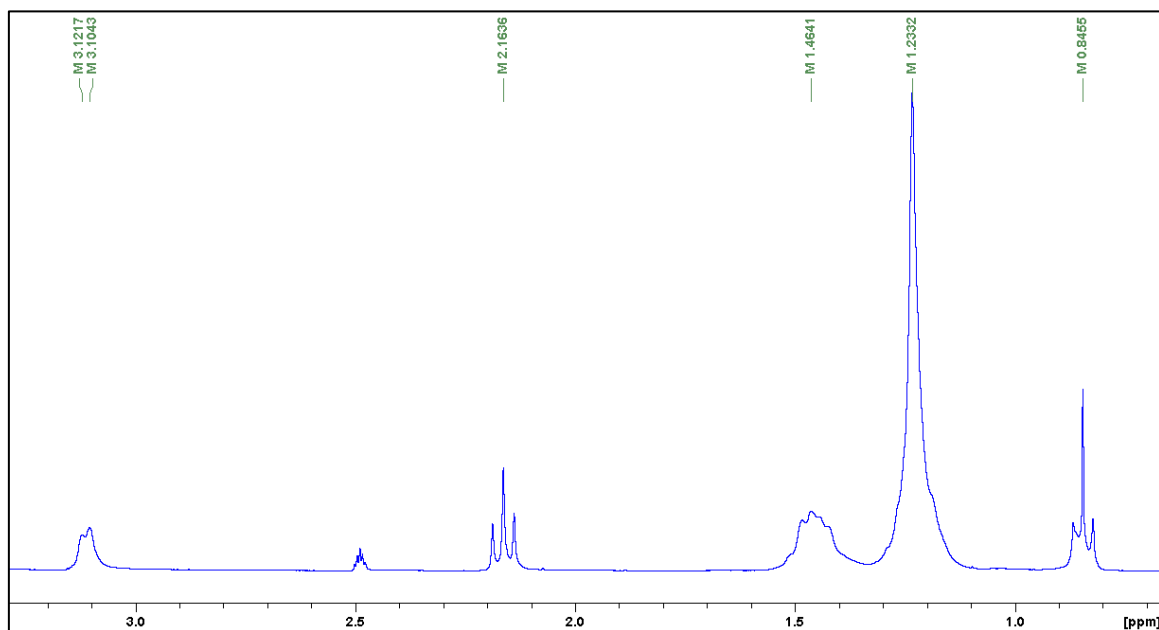
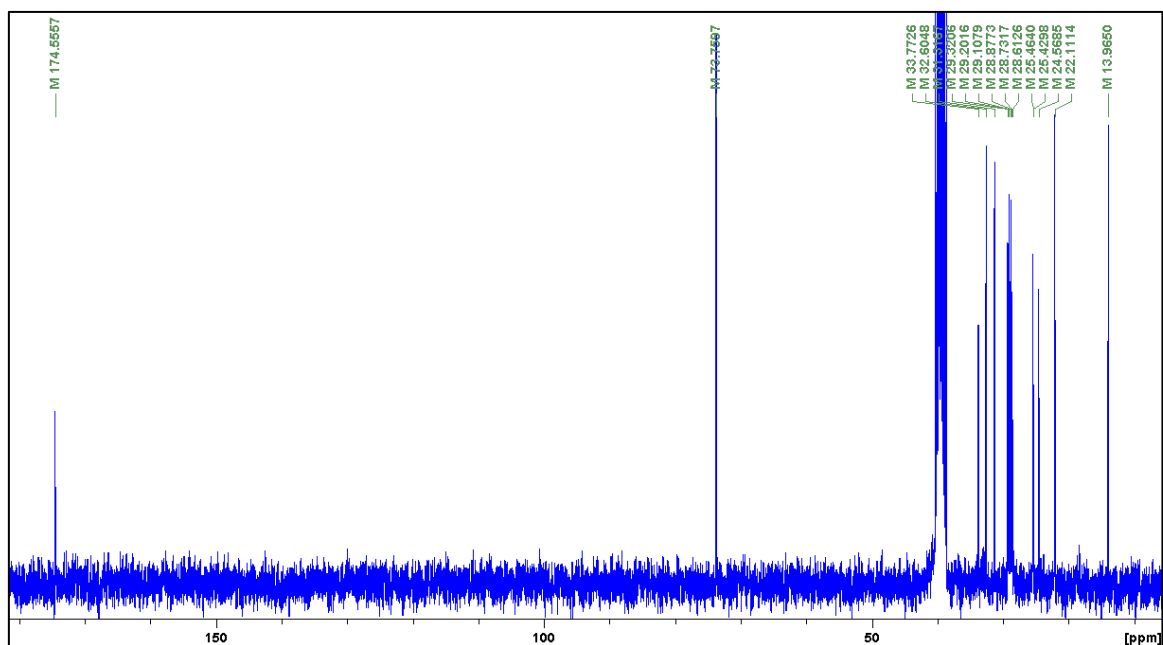


NMR-Spektren der Edukte

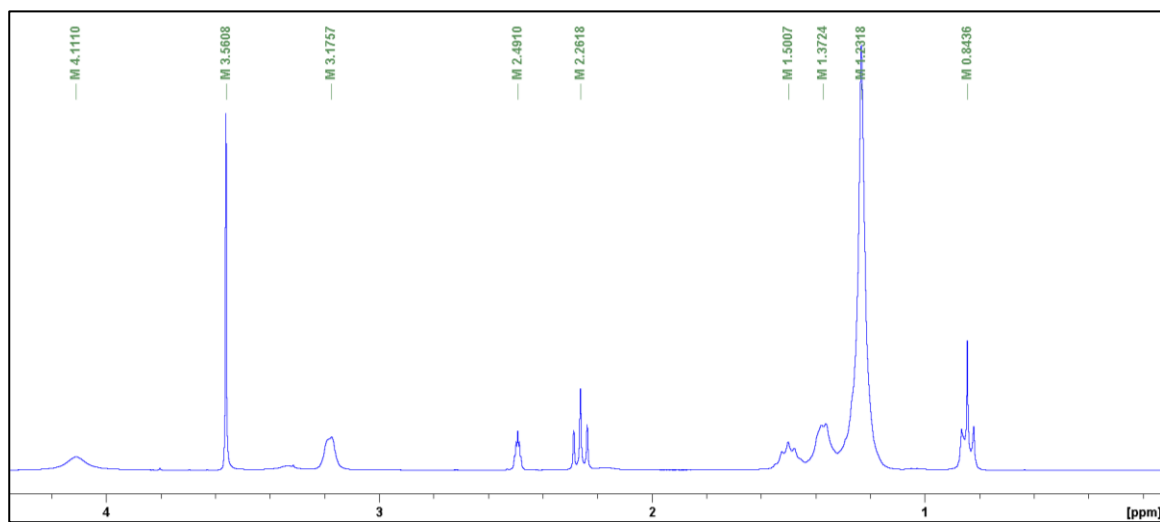
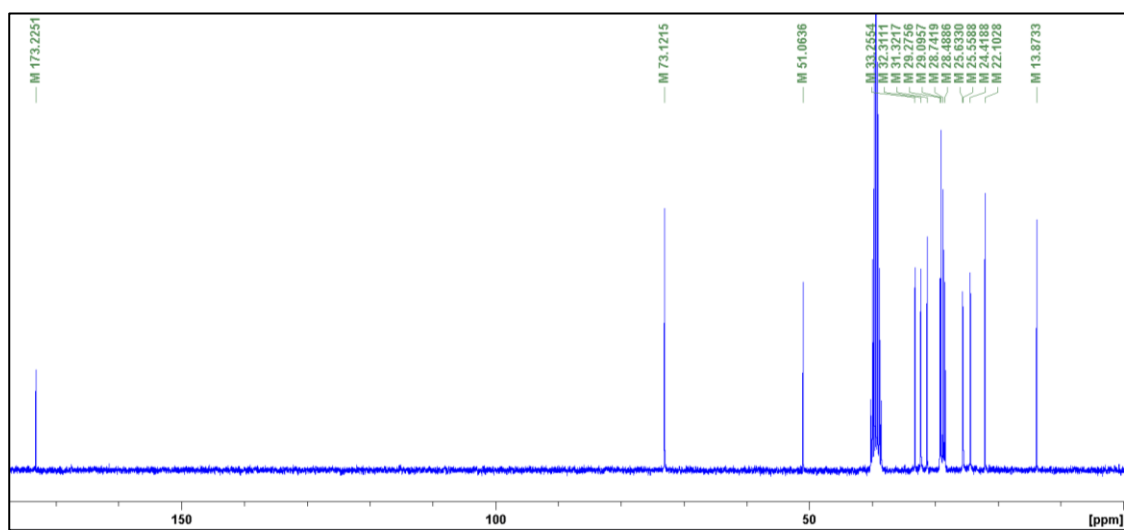
- *threo*-9,10-Dihydroxystearinsäure

¹H-NMR-Spektrum¹³C-NMR-Spektrum

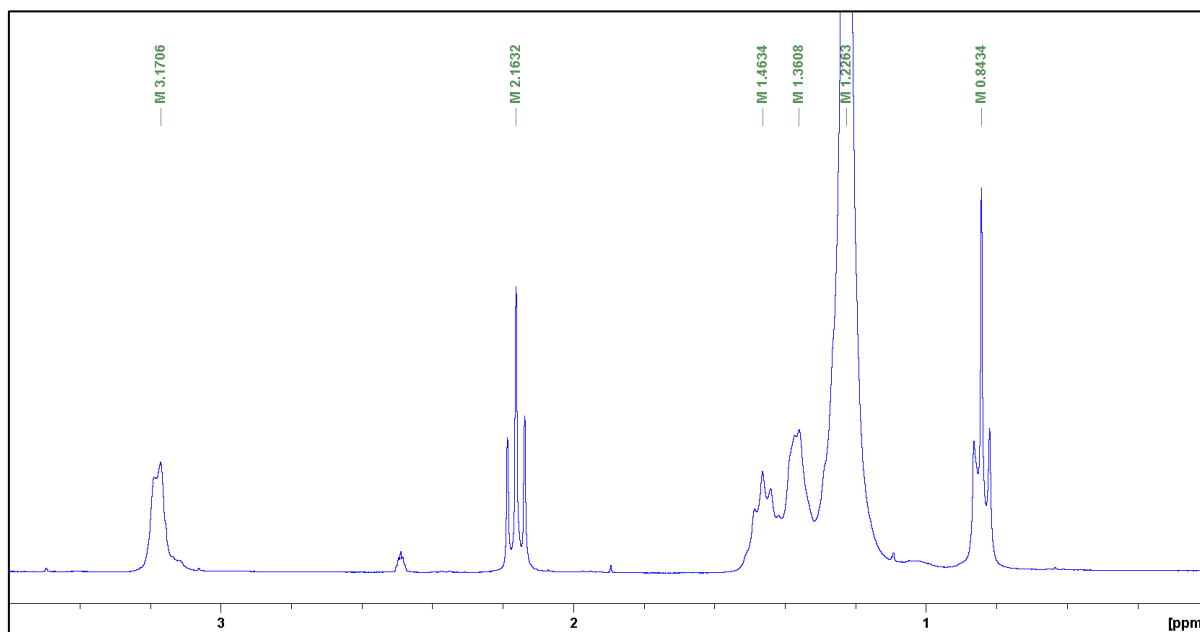
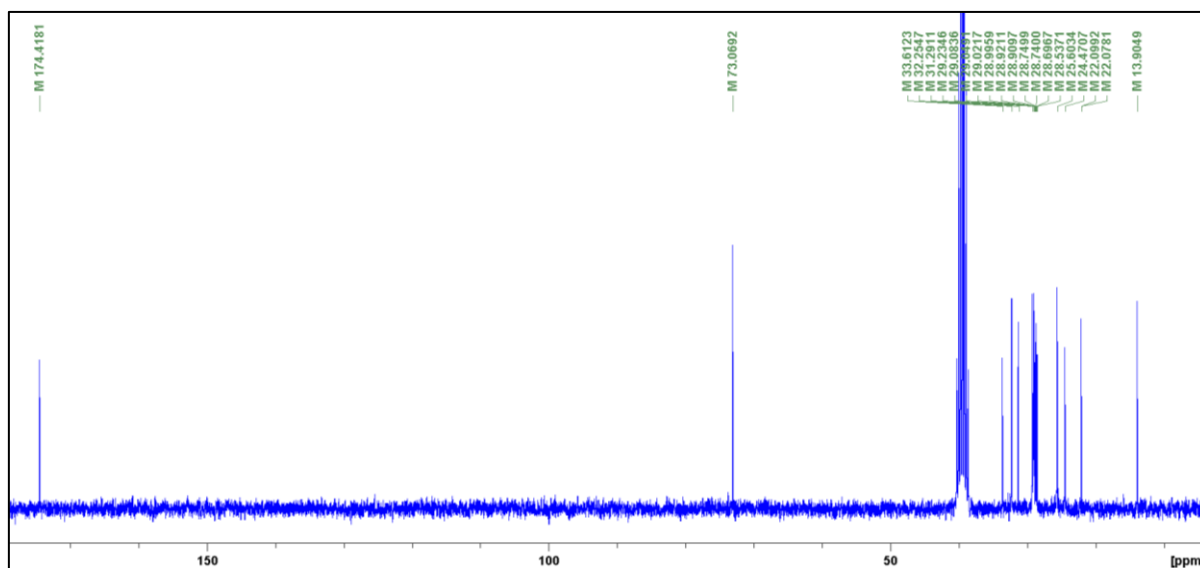
- *erythro-9,10-Dihydroxystearinsäure*

 ^1H -NMR-Spektrum ^{13}C -NMR-Spektrum

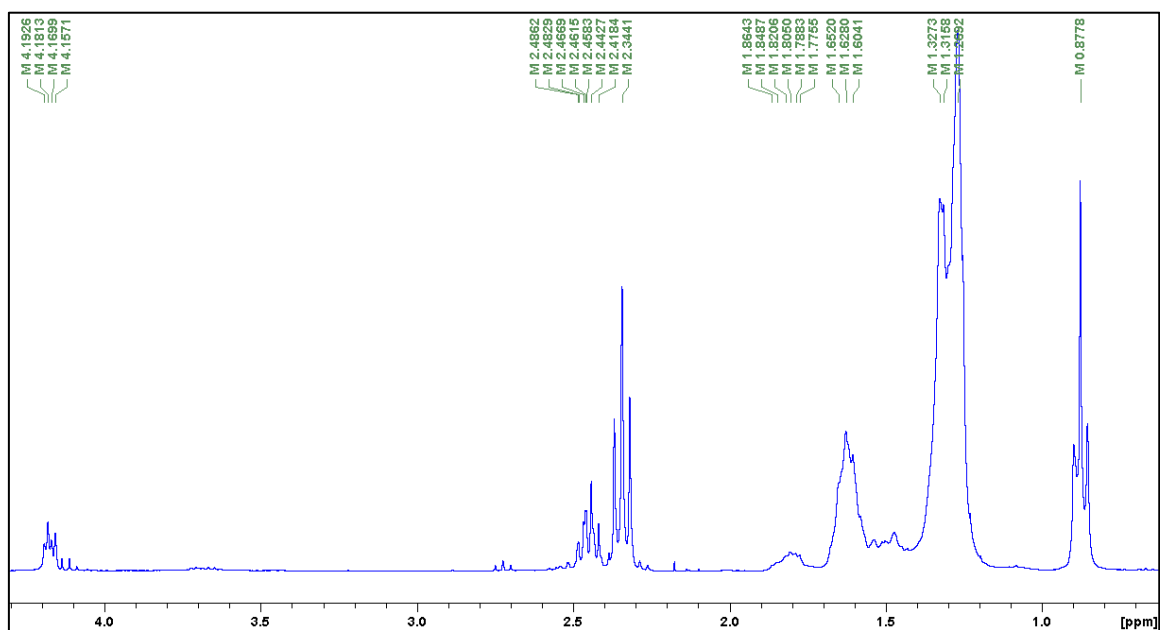
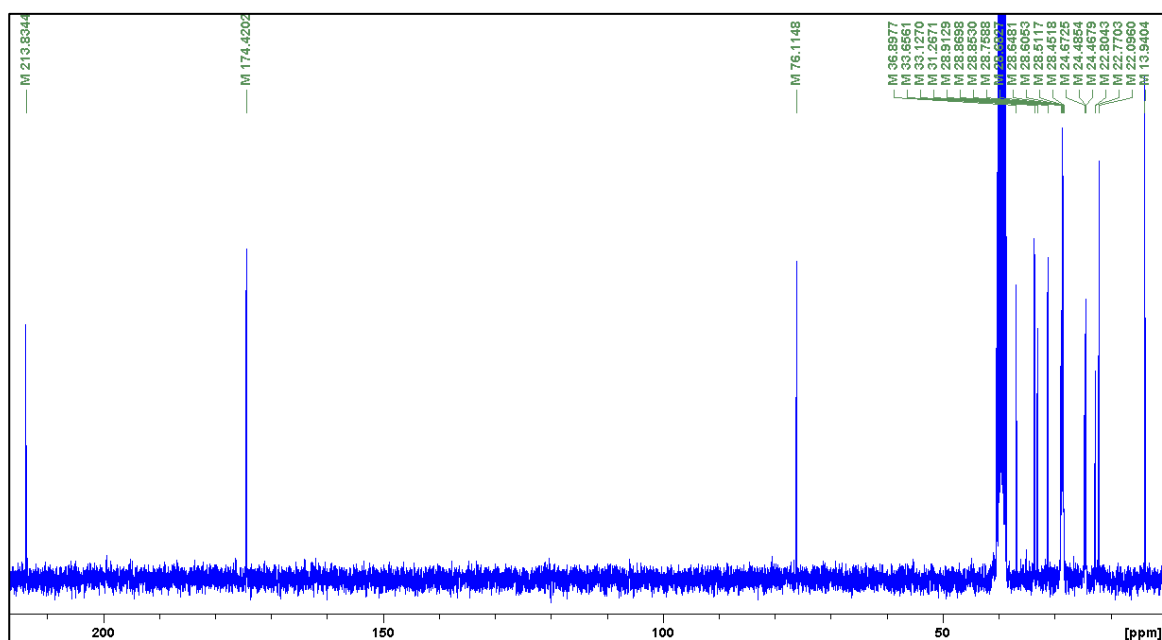
- 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester

¹H-NMR-Spektrum¹³C-NMR-Spektrum

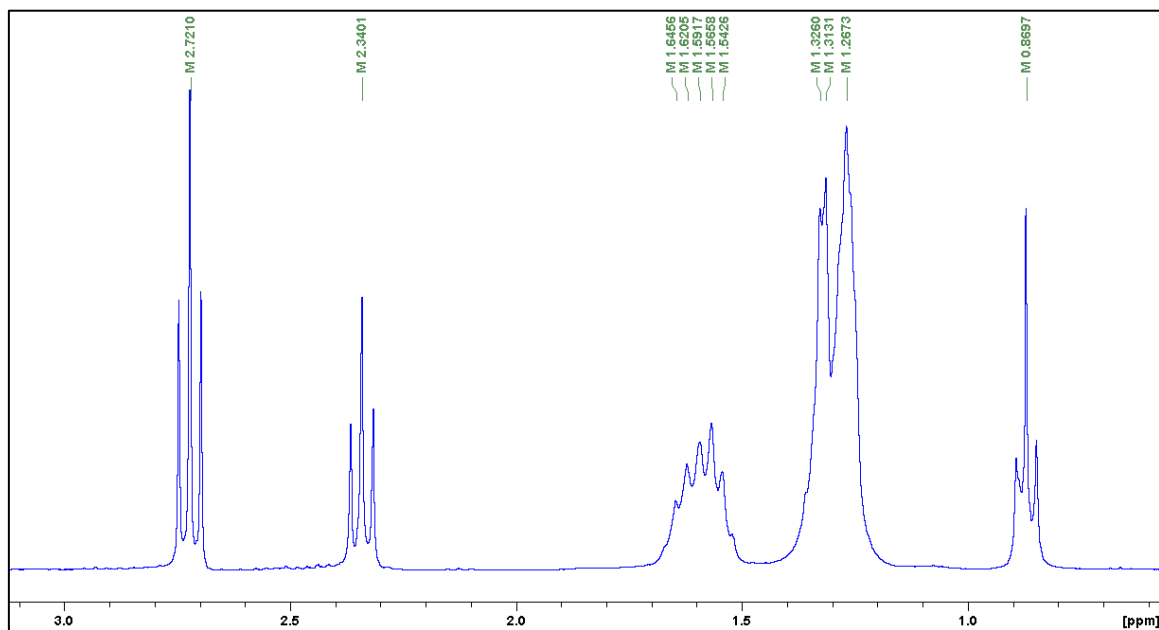
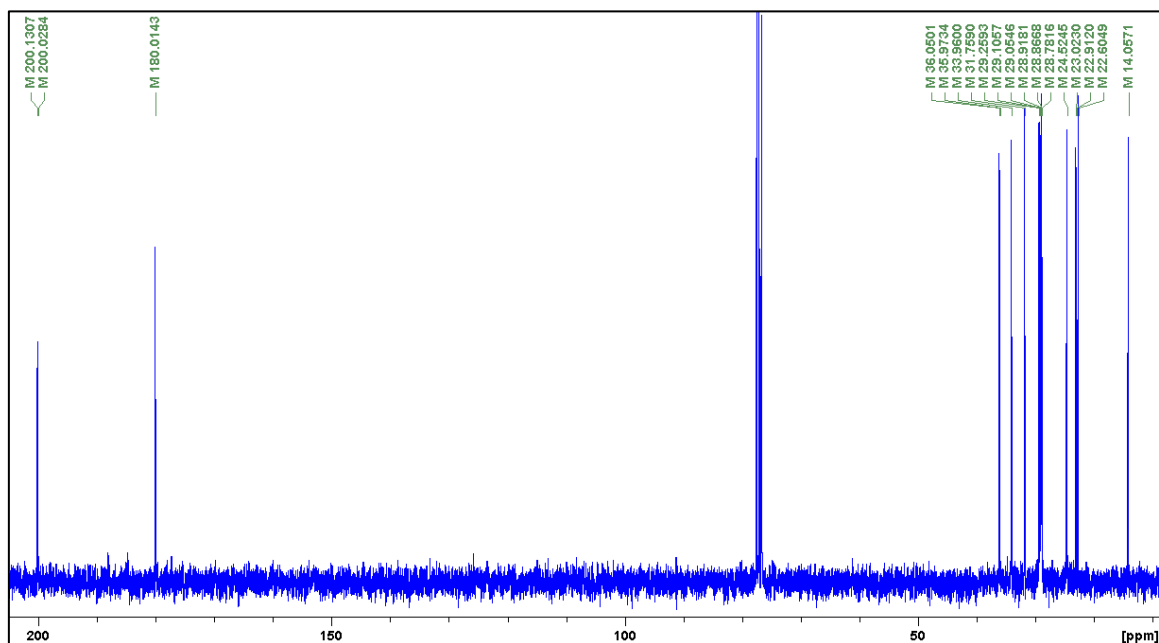
- 13,14-Dihydroxybehensäure

¹H-NMR-Spektrum¹³C-NMR-Spektrum

- 9(10)-Hydroxy-10(9)-oxostearinsäure

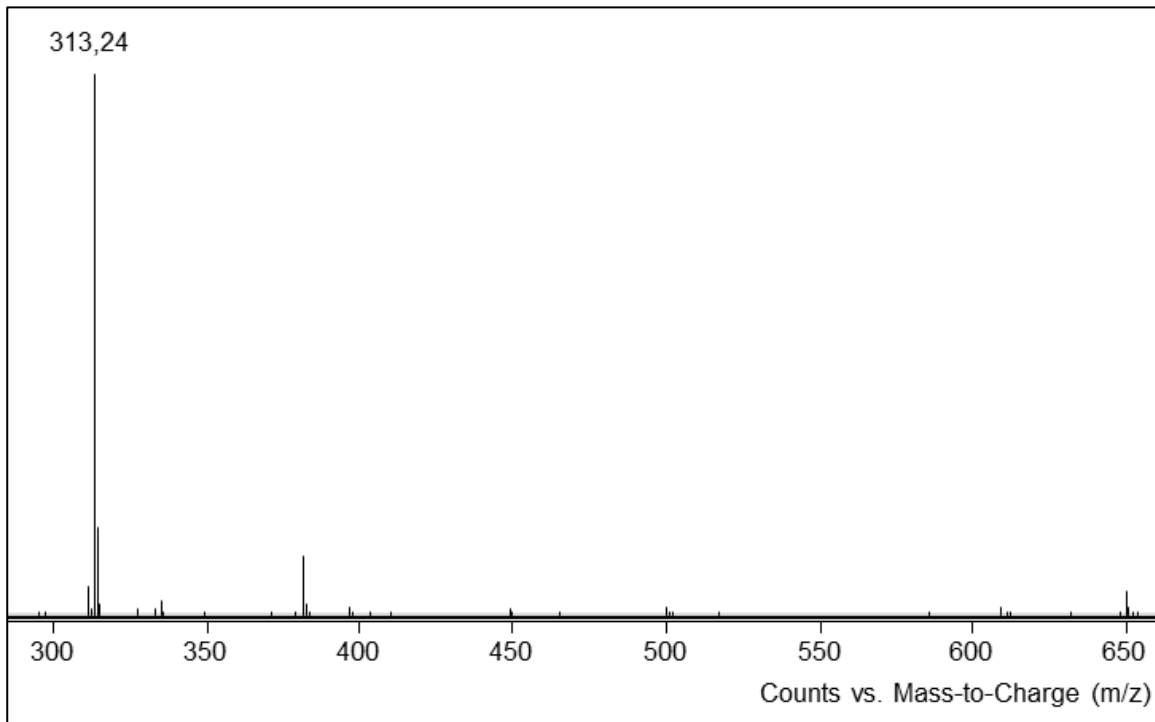
¹H-NMR-Spektrum¹³C-NMR-Spektrum

- 9,10-Dioxostearinsäure

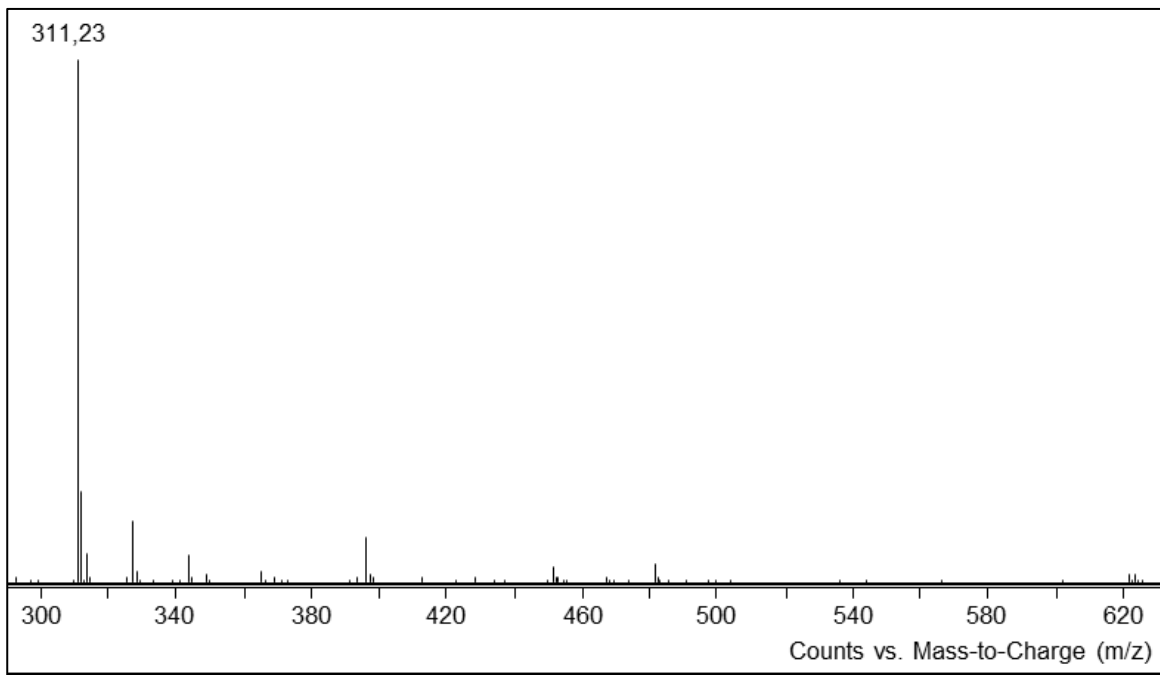
¹H-NMR-Spektrum¹³C-NMR-Spektrum

MS-ESI-Messungen des Hydroxyketons und Diketons

- *9(10)-Hydroxy-10(9)-oxostearinsäure*



- *9,10-Dioxostearinsäure*



Veröffentlichungen

Poster-Präsentationen:

- A. Kulik, A. Köckritz, A. Martin, Oxidative Spaltung von 9,10-Dihydroxystearinsäure an geträgerten Goldkatalysatoren, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2012.
- A. Kulik, A. Köckritz, A. Martin, Mechanistic aspects of the gold-catalyzed synthesis of dicarboxylic acids, 15th International Congress on Catalysis, München, 2012.
- A. Kulik, A. Köckritz, A. Martin, Au/Al₂O₃ catalyst aging depending on storage conditions, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2013.

Publikationen:

- A. Kulik, A. Janz, M.-M. Pohl, A. Martin, A. Köckritz, Gold-catalyzed synthesis of dicarboxylic and monocarboxylic acids, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 114 (2012) 1327–1332.
- A. Kulik, A. Martin, M.-M. Pohl, C. Fischer, A. Köckritz, Insights into gold-catalyzed synthesis of azelaic acid, Green Chem. (2014), DOI: 10.1039/C3GC41822G.

Vorträge:

- A. Kulik, A. Köckritz, A. Martin, Mechanistic aspects of the gold-catalyzed synthesis of azelaic acid, 2nd International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle (Frankreich), 2013.